

# Die Dynamik des laserinduzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von Samariumsulfid (SmS)

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)



vorgelegt dem Rat der Physikalisch – Astronomischen Fakultät

der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.- Phys. Tino Kämpfer

geboren am 24.04.1974 in Gera

Gutachter:

1. *Prof. Dr. Eckhart Förster*

AG Röntgenoptik Institut für Optik und Quantenelektronik

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Deutschland

2. *Prof. Dr. Helmut Zacharias*

Physikalisches Institut Westfälische Wilhelms-Universität

Münster, Deutschland

3. *Prof. Dr. Martin E. Garcia*

AG Theoretische Physik Fachbereich Naturwissenschaften

Universität Kassel, Deutschland

Tag der Disputation: 15. 12. 2009

# Inhaltsverzeichnis

<b>INHALTSVERZEICHNIS .....</b>	<b>1</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>3</b>
<b>2 GRUNDLAGEN .....</b>	<b>6</b>
2.1 SELTENE ERDEN .....	6
2.1.1 Die Valenz der Seltenen Erden .....	6
2.1.2 Chalkogenide der Seltenen Erden .....	6
2.2 DER PHASENÜBERGANG VON SmS .....	8
2.2.1 Der Mechanismus des Halbleiter-Metall-Phasenübergangs .....	9
2.2.2 Ungewöhnliche Eigenschaften von M-SmS .....	11
2.2.3 Gemischte Valenzen und Valenzfluktuationen .....	11
2.2.4 Substitution und Politur von SmS .....	14
<b>3 DER THERMISCH INDUZIERTER PHASENÜBERGANG .....</b>	<b>15</b>
3.1 PROBENCHARAKTERISIERUNG .....	15
3.1.1 Realstruktur der SmS Proben .....	16
3.1.2 Röntgendiffraktometrie polierter SmS Proben .....	17
3.1.3 Die Dicke der M-SmS Schicht .....	19
3.1.4 Gitterkonstante und Valenz .....	20
3.2 DER THERMISCH INDUZIERTER PHASENÜBERGANG .....	21
3.2.1 Experimenteller Aufbau .....	21
3.2.2 Temperaturabhängigkeit des {004}-Reflexes .....	23
3.2.3 Domänengröße und Defektvolumen .....	24
3.2.4 Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante von S-SmS .....	26
3.2.5 Die Gitterkonstante von M-SmS .....	29
<b>4 DER LASERINDUZIERTER PHASENÜBERGANG .....</b>	<b>31</b>
4.1 NACHWEIS DER PHASENUMWANDLUNG .....	31
4.2 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN .....	33
4.3 DIELEKTRISCHE FUNKTION .....	38
4.4 DIE SCHWELLE DER ANREGUNGSENERGIEDICHTE .....	40
4.5 FEMTOSEKUNDEN ANREGUNG - BLITZ UND KNALL .....	44
4.6 ELEKTRON- UND GITTERTEMPERATUR - ZWEITEMPERATURMODELL .....	45

<b>5</b>	<b>ZEITAUFGELÖSTE MIKROSKOPIE .....</b>	<b>48</b>
5.1	LASERSYSTEM UND EXPERIMENTELLER AUFBAU .....	48
5.2	ANREGUNG BEI $\lambda = 800$ NM - ABFRAGE BEI $\lambda = 800$ NM .....	50
5.2.1	<i>Nichtthermischer Teil</i> .....	55
5.2.2	<i>Die Dynamik des Reflexionsvermögens</i> .....	60
5.3	ANREGUNG BEI $\lambda = 800$ NM - ABFRAGE BEI $\lambda = 400$ NM .....	65
5.4	ANREGUNG BEI $\lambda = 400$ NM - ABFRAGE BEI $\lambda = 800$ NM .....	69
5.5	PHYSIKALISCHE DISKUSSION .....	72
5.5.1	<i>Anregungsprozess</i> .....	72
5.5.2	<i>Geschwindigkeit des Valenzübergangs</i> .....	76
<b>6</b>	<b>ZEITAUFGELÖSTE RÖNTGENBEUGUNG .....</b>	<b>78</b>
6.1	EXPERIMENTELLER AUFBAU .....	78
6.2	RÖNTGENOPTIK.....	80
6.3	BEUGUNGSGEOMETRIE UND SIGNAL .....	82
6.4	MESS- UND AUSWERTESTRATEGIE .....	83
6.5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....	84
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>89</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>92</b>
	<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>100</b>
	<b>LEBENS LAUF .....</b>	<b>101</b>
	<b>EHRENWÖRTLICHE ERKLÄRUNG .....</b>	<b>102</b>

# 1 Einleitung

Viele faszinierende Effekte in der Natur entstehen durch Modifikation der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materie nach Änderung externer Parameter wie Druck oder Temperatur. Als Folge können metastabile Zustände und Phasenübergänge eintreten, die oft zu eindrucksvollen Änderungen der physikalischen Eigenschaften (Aggregatzustand, Struktur, elektrische, mechanische, magnetische und optische Eigenschaften, ...) führen. Das Verständnis der beteiligten Prozesse bildet die Basis für Anwendungen in Wissenschaft und Technik, und die Erforschung von Phasenübergängen besitzt eine große Tradition in Physik, Chemie, Materialwissenschaften oder Biologie.

Einige Verbindungen der Seltenen Erden stehen für sehr außergewöhnliche Eigenschaften und erlangten ein enormes Interesse in der experimentellen und theoretischen Physik während der letzten 40 Jahre. Die Besonderheit dieser Verbindungen liegt in der Tatsache begründet, dass sich die Seltenen Erden prinzipiell in zwei verschiedenen Valenzzuständen (2- und 3-wertig) befinden können. Die Wertigkeit der Seltenen Erden ist traditionell mit der Zahl der stark lokalisierten 4f-Elektronen verknüpft. Variation von Temperatur, Druck oder geeignete Dotierung bei Verbindungen Seltener Erden können zum Übergang oder zur Quasi-Entartung der Valenzzustände führen. Diese Valenzübergänge sind in der Regel begleitet von dramatischen Änderungen der physikalischen Eigenschaften des Materials. Obwohl die Valenzzustände vieler Metalle und Verbindungen der Seltenen Erden bereits in den 60er Jahren aufgeklärt waren, stellte die Entdeckung des diskontinuierlichen Phasenübergangs von Samariumsulfid (SmS) bei einem Druck von 0,65 GPa (6.5 kbar) durch Jayaraman *et al.* [Jaya1970] einen Durchbruch in der Erforschung der Verbindungen Seltenen Erden dar [Sur1978]. Bei relativ geringem Druck oder durch Polieren der Oberfläche lässt sich ein Halbleiter-Metall-Phasenübergang auslösen, der die folgenden Eigenschaften aufweist:

- Die Farbe der ursprünglich halbleitenden Phase (S-SmS) <sup>1</sup> ändert sich von schwarz zu leuchtend golden (M-SmS) <sup>2</sup>. M-SmS zeigt eine metallische elektrische Leitfähigkeit.
- Das Volumen der Elementarzelle schrumpft unter Erhaltung der NaCl-Struktur

---

<sup>1</sup> S-SmS = Semiconducting-SmS

<sup>2</sup> M-SmS = Metallic-SmS

sprungartig um 13,5 %.

- Die Valenz des Samarium-Atoms erhöht sich von 2,0 auf  $\approx 2,8$ .

Beim Phasenübergang ändert sich der elektronische Zustand des Materials grundlegend, und die metallische Phase von SmS (M-SmS) ist seither der Prototyp einer ganzen Klasse von homogen gemischt-valenten Verbindungen, die bis in die Gegenwart Gegenstand intensiver Forschung sind [Svane2005, Barla2004]. Vor allem die Wechselwirkung von stark lokalisierten 4f-Zuständen mit 6s- und 5d-Zuständen direkt am Fermi-niveau ist verantwortlich für eine Vielzahl ungewöhnlicher Materialeigenschaften [Law1981]. Zahlreiche dotierte SmS-Systeme zeigen Metall-Halbleiter-Übergänge bei steigender und fallender Temperatur [Jaya1975], und das metallische System  $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{S}$  ( $x = 0,16$ ) zerfällt bei Temperaturen  $< 100$  K sogar explosionsartig in ein schwarzes (halbleitendes) Pulver [Jaya1973]. Gleichzeitig führt auch eine Temperaturerhöhung der gemischt-valenten Modifikation in der Regel zum kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Übergang in die halbleitende Phase. Eine plausible Erklärung der kontinuierlichen Übergänge kann in der Regel durch die temperaturabhängige Änderung der Fermi-Verteilungsfunktion erfolgen [Jaya1975, Tao1975, Ghatak1976]. Vor allem die starke Korrelation des Valenzzustandes mit der elektronischen Besetzung macht den Phasenübergang von Samariumsulfid fast 40 Jahre nach seiner Entdeckung immer noch interessant, besonders im Lichte neuer Technologien.

Ein starkes wissenschaftliches Interesse an der Dynamik nichtthermisch induzierter Phasenübergänge entstand vor allem, da in den letzten Jahrzehnten die Zeitskalen von Femto- und Pikosekunden experimentell zugänglich wurden. Ermöglicht wurde dies durch eine rapide Entwicklung der Lasertechnologie zu immer kürzeren Pulsdauern. Zu den faszinierendsten Möglichkeiten dieser Technologie gehören die Untersuchung und der Nachweis starker Nichtgleichgewichtszustände, transienter Phasen oder nichtthermisch induzierter Phasenumwandlungen in Festkörpern. Beispielhaft für bisher untersuchte Phasenumwandlungen seien genannt:

- Der nichtthermische fest-flüssig Phasenübergang bei Halbleitern [Rousse2001, Siders1999] und organischen Kristallen [Rischel1997].
- Laserinduzierte Ferroelektrizität in organischen Kristallen [Collet2003].
- Der Isolator-Metall Phasenübergang von  $\text{VO}_2$  [Cava2001, Baum2007].

Obwohl der laserinduzierte Metall-Halbleiter-Phasenübergang von Samariumsulfid bereits seit langer Zeit [Pohl1974] bekannt ist, sind bisher keine zeitaufgelösten Experimente zum

Valenzübergang in korrelierten 4f-Systemen bekannt. In dieser Arbeit wird daher erstmals die Dynamik des nichtthermisch induzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von Samariumsulfid untersucht.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: In **Kapitel 2** werden Grundlagen zur Valenz der Seltenen Erden und deren Verbindungen erläutert, sowie der Mechanismus und die Eigenschaften des Phasenübergangs von SmS dargestellt. **Kapitel 3** ist der röntgenographischen Charakterisierung der verwendeten SmS-Proben und der Untersuchung des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von M-SmS aufgrund quasistatischer Temperaturerhöhung gewidmet. Unter anderem wird ein Valenzmodell zur quantitativen Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante von M-SmS im quasi-reversiblen Temperaturbereich vorgeschlagen. In **Kapitel 4** erfolgt eine ausführliche experimentelle Charakterisierung des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs polierter M-SmS Proben, welcher in einem oberflächennahen Gebiet durch Bestrahlung mit einzelnen Femtosekunden-Laserpulsen induziert werden kann. Es erfolgt die Erklärung der optischen Eigenschaften, der Farbe der Oberfläche und der Energiedichteabhängigkeit des Umwandlungsprozesses. In **Kapitel 5** wird die Dynamik des optischen Reflexionsvermögens während des laserinduzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergangs präsentiert, welches durch zeitaufgelöste Ultrakurzzeit-Mikroskopie ermittelt wurde. Neben der Energiedichteabhängigkeit der transienten Prozesse wird die Dynamik des Phasenübergangs unter Variation der Wellenlänge der Anregung bzw. Abfrage (d. h.  $\lambda = 800$  nm oder  $\lambda = 400$  nm) untersucht. Auf Grundlage der in Kapitel 3 und 4 dargestellten Modellvorstellungen erfolgt eine physikalische Diskussion der hier gefundenen transienten Prozesse. Um die Dynamik struktureller Prozesse beim Phasenübergang aufzuklären, wird in **Kapitel 6** ein zeitaufgelöstes Röntgenbeugungsexperiment zum laserinduzierten Phasenübergang vorgestellt. Auf Grundlage der experimentellen Daten (integrales Reflexionsvermögen und Beugungswinkel) wird der transiente Ablauf des nichtthermisch induzierten Phasenübergangs interpretiert. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden an Anlagen des Institutes für Optik und Quantenelektronik der Friedrich-Schiller-Universität (FSU) Jena durchgeführt.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Seltene Erden

Zu den Elementen der Seltenen Erden gehören die Elemente der 3. Hauptgruppe (außer Actinium) und die Lanthanoide, welche sich aufgrund der Struktur der Valenzschale ähnlich verhalten. Die Lanthanoide (La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) sind durch das kontinuierliche Auffüllen der 4f-Orbitale gekennzeichnet. Die Elektronenkonfiguration der atomaren Seltenen Erden lautet  $[\text{Xe}] 4f^N 5d^x 6s^2$ , mit  $N = 1, 2, \dots, 14$  und  $x = 0, 1$  (z.B. Samarium:  $[\text{Xe}] 4f^6 5d^0 6s^2$ ). Die 4f-Zustände (mit hohem Bahndrehimpuls) werden erst nach den 5s-, 5p-, und 6s-Zuständen besetzt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in 4f-Zuständen ist (ab La) stark lokalisiert und liegt sehr nahe am Atomrumpf (z. B. Radius ( $4f_{\text{Ce}}$ ) = 0,4· Bohrscher Radius, [Nie1985]). Kontinuierliches Auffüllen der 4f-Zustände führt, mit steigender Ordnungszahl ( $Z = 58 \dots 70$ ), zur stetigen Verringerung der Atomradien (Lanthanidenkontraktion). Die starke Lokalisierung der 4f-Niveaus führt dazu, dass diese auch im Festkörper nicht zur Bindung beitragen, wobei sich ihre Bindungsenergie nicht wesentlich von der der 5d- oder 6s-Elektronen unterscheidet (siehe z. B. optische Übergänge  $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d^1$  [Batlogg1976]). Während die magnetischen Eigenschaften durch 4f-Elektronen bestimmt werden, sind s- und d-Elektronen vorwiegend für die Bindung und die elektronischen Eigenschaften verantwortlich.

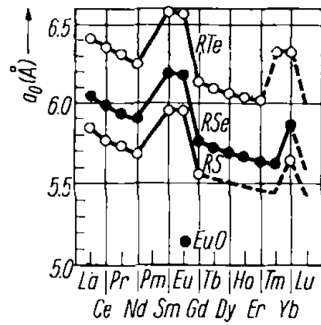
#### 2.1.1 Die Valenz der Seltenen Erden

Die Valenz  $v$  der Seltenen Erden ist durch die Zahl der Elektronen in 5d- oder 6s-Zuständen gegeben und kann die Werte  $v = 2$  oder  $v = 3$  annehmen. Während die meisten der Seltenen Erden im gasförmigen Zustand 2-wertig sind (außer La, Ce, Gd und Lu), zeigen deren Metalle meist eine 3-Wertigkeit (außer Eu, Yb).

#### 2.1.2 Chalkogenide der Seltenen Erden

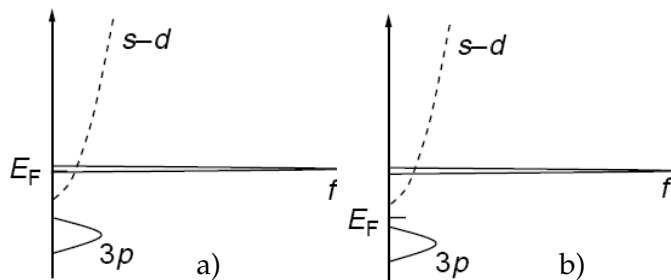
Die Verbindungen von Seltenen Erden mit Chalkogeniden (S, Se, Te) kristallisieren häufig in NaCl-Struktur. Eine Darstellung der Gitterkonstante in Abhängigkeit der Ordnungszahl ([Sur1978], Abbildung 1) zeigt einen sprunghaften Anstieg der Gitterkonstante für  $\text{EuX}$ ,  $\text{SmX}$ ,  $\text{YbX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) und  $\text{TmTe}$ .





**Abbildung 1:** Gitterkonstante der in NaCl-Struktur kristallisierenden Chalkogenide der Seltenen Erden aus [Sur1978]. Man beachte die Anomalien bei SmX, EuX, YbX (X = S, Se, Te) und TmTe, welche 2-wertige Valenzen aufweisen.

Die Valenz der Seltenen Erden verringert sich dabei von  $v = 3$  auf  $v = 2$ . Auch die elektronischen Eigenschaften ändern sich entscheidend. Die Verbindungen mit 3-wertiger Valenz sind allesamt Metalle, wohingegen die 2-wertigen Chalkogenide stets Halbleiter sind. Systematische theoretische Untersuchungen (z.B. [Strange1999]) können heutzutage den Valenzzustand, die Gitterkonstante und die elektronische Struktur der meisten Metalle und Sulfide der Seltenen Erden mit *ab initio* Methoden korrekt vorhersagen.



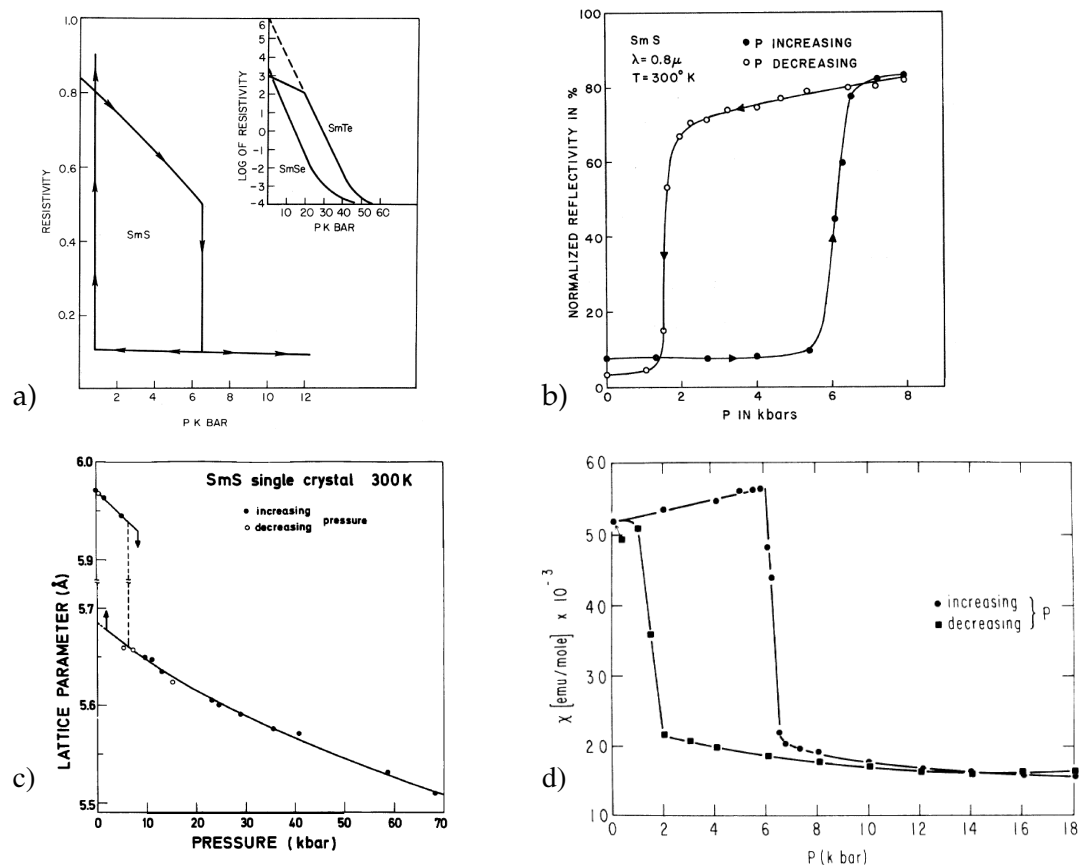
**Abbildung 2:** Schematische Darstellung der Zustandsdichte nahe der Fermi-Energie  $E_F$  für die Sulfide der a) 3-wertigen, b) 2-wertigen Seltenen Erden. (Quelle: [Strange1999])

Gemeinsames Merkmal solcher Berechnungen ist demnach die Aufspaltung des f-Niveaus in ein besetztes Band deutlich unter dem Fermi-niveau ( $E_F$ ) und ein, mit s- und d-Bändern hybridisiertes, f-Band oberhalb von  $E_F$ . Abbildung 2 a) und 2 b) zeigt schematisch die Zustandsdichte der 3- bzw. 2-wertigen Sulfide der Seltenen Erden nahe der Fermi-Energie nach [Strange1999]. Die Position des letzteren f-Bandes liegt bei den „frühen“ Sulfiden (LaS, CeS, PrS,...) oberhalb von  $E_F$ . Das 3p-Valenzband der Schwefel-Ionen wird mit zwei Elektronen aufgefüllt. Ein drittes Elektron füllt das direkt darüber liegende s-d Band der Seltenen Erden und führt zur 3-Wertigkeit der „frühen“ Sulfide. Mit fortschreitender Ordnungszahl steigt die Elektronendichte in den besetzten f-Niveaus. Die stärkere Abschirmung des atomaren Coulomb-Potentials verschiebt diese Niveaus näher zum Kern (Lanthanidenkontraktion) und verringert ebenfalls die Gesamtenergie der unbesetzten 4f-Zustände. Beginnend mit Samariumsulfid besitzt nun der Zustand direkt an der Fermikante mehr f- als s-d-Charakter und das dritte Elektron füllt die 4f-Schale auf [Strange1999]. Damit wird SmS als erstes der Sulfide 2-wertig (vgl. Abbildung 1). Die Lokalisierung des dritten Elektrons führt zum Absenken der Fermi-Energie in die Lücke zwischen S 3p und Sm 6s-5d (siehe Abbildung 2 c)). Samariumsulfid sowie alle anderen 2-wertigen Sulfide

sind daher Halbleiter. Das zusätzliche Elektron in der 4f-Schale erhöht den „Durchmesser“ des Samarium Ions von 2,08 Å auf 2,28 Å [Kaldis1972], und da die Gitterkonstante linear mit diesem „Durchmesser“ variiert [Maple71], ist der Valenzübergang der Samarium-Ionen für den sprunghaften Anstieg der Gitterkonstante verantwortlich.

## 2.2 Der Phasenübergang von SmS

Schon in [Zhuse1964] wurde beobachtet, dass sich die Oberfläche von Samariumsulfid durch Polieren von schwarz nach golden verfärbt. Systematische Untersuchungen starteten jedoch erst, nachdem Jayaraman *et al.* die kontinuierlichen und dis-kontinuierlichen Phasenübergänge von SmTe [Jaya1970b], SmSe und SmS [Jaya1970] nachweisen konnten. Samariumsulfid zeigt bei Umgebungstemperatur und einen Druck von 0,65 GPa (6,5 kbar) einen Halbleiter-Metall-Phasenübergang 1. Ordnung. Einige Aspekte des Übergangs werden in Abbildung 3 dargestellt:



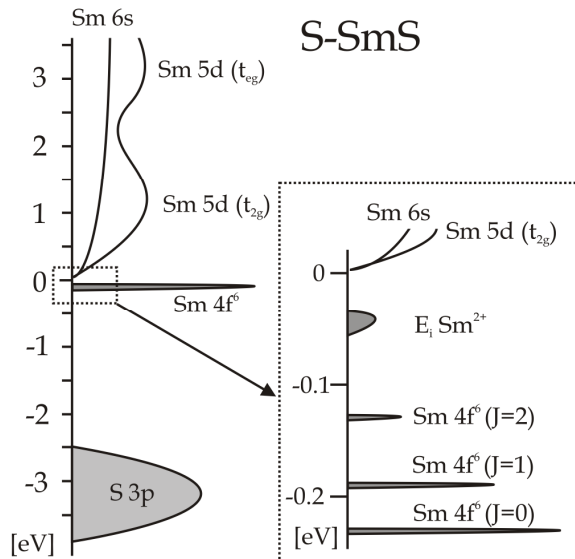
**Abbildung 3:** Der druckinduzierte Halbleiter-Metall-Phasenübergang von SmS:

- a) Druckabhängigkeit des elektrischen Widerstandes aus [Jaya1970]
- b) Druckabhängigkeit des Reflexionsvermögens bei  $\lambda = 800$  nm aus [Kirk1972]
- c) Druckabhängigkeit der Gitterkonstante aus [Keller1979]
- d) Druckabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität aus [Maple1971]

1. Der elektrische Widerstand (Abbildung 3 a)) verringert sich sprunghaft und die „metallische“ Phase zeigt die Leitfähigkeit eines (schlechten) Metalls.
2. Das Reflexionsvermögen steigt im nahen Infrarotbereich (Abbildung 3 b)) an und zeigt nahezu metallische Werte. Die Farbe ändert sich von schwarz nach golden.
3. Die Gitterkonstante (Abbildung 3 c)) verringert sich sprunghaft von 5,97 Å auf 5,7 Å. Unter Erhaltung der NaCl-Struktur verringert sich das Volumen der Elementarzelle um 13,5 % (isostruktureller Phasenübergang).
4. Die magnetische Suszeptibilität (Abbildung 3 d)) sinkt sprunghaft um 65 %. M-SmS zeigt einen nichtmagnetischen Grundzustand.

### 2.2.1 Der Mechanismus des Halbleiter-Metall-Phasenübergangs

Der druckinduzierte Halbleiter-Metall-Phasenübergang von SmS ist im Ergebnis auf die Delokalisierung eines 4f-Elektrons ( $\text{Sm } 4f \rightarrow \text{Sm } 6s-5d$ ) und daher auf einen Valenzübergang der Samarium-Ionen ( $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + e^-$ ) zurückzuführen. Der verringerte Radius der Sm 4f-Schale führt zum isostrukturellen Volumenkollaps der kubischen Elementarzelle. Da der Mechanismus der Phasenumwandlung eng mit der Verschiebung der Energiebänder unter Druckeinwirkung verbunden ist, wird in Abbildung 4 zunächst ein Energieniveauschema der halbleitenden Phase (S-SmS) dargestellt. Die 4f<sup>6</sup>-Niveaus der Samarium-Ionen liegen oberhalb des Schwefel 3p-Valenzbandes und etwa 0,2 eV unterhalb des Sm 6s-5d-Leitungsbandes (siehe 4f-5d Übergänge, [Kirk1972]). Die 6s-5d-Bänder sind hybridisiert und das Samarium 5d-Band spaltet mit einem Abstand von 2,36 eV [Batlogg1976] im (kubischen) Kristallfeldpotential in ein oberes 5d(e<sub>g</sub>)- und ein unteres 5d(t<sub>2g</sub>)-Band auf. Beide Bänder liegen oberhalb von  $E_F$ . Sm<sup>2+</sup>-Defektniveaus mit einer Energie  $E_i \approx 0,03 \dots 0,06$  eV und einer Dichte  $n_i$  von  $\approx 10^{20} \dots 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  liegen unterhalb des Leitungsbandes [Vasil2006]. Die Lage der 4f<sup>6</sup>-Niveaus unterhalb von  $E_F$  bestimmt die 2-Wertigkeit von S-SmS und eine Bandlücke von  $\approx 0,2$  eV ist für die halbleitenden Eigenschaften verantwortlich. Die Struktur der Bandlücke besitzt jedoch die ungewöhnliche Eigenschaft, dass eine elementare Anregung aufgrund des  $f \rightarrow d$  Charakters die Delokalisierung eines 4f-Elektrons zur Folge hat.



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Energieniveaus und Zustandsdichte von S-SmS (Quellen: [Kirk1972, Batlogg1976, Kam2005, Vasil2006]). Der Nullpunkt der Energieskala bezieht sich auf die Unterkante des 6s-5d Leitungsbandes.

Ein häufig zitierter Mechanismus zur Erklärung des Phasenübergangs unter Druck ist der folgende [Kaldis1972]: Externer Druck führt zur Verringerung der Gitterkonstante und erhöht die Breite der 4f- und 5d-Bänder. Das stärkere Kristallfeldpotential verschiebt das untere 5d( $t_{2g}$ )-Band in Richtung Fermikante, während die 4f-Bänder weitgehend unbeeinflusst bleiben. Die Energielücke zwischen 5d- und 4f-Band wird mit Erreichen des kritischen Drucks von 6,5 kbar (0.65 GPa) geschlossen und das 5d-Band beginnt sich mit 4f-Elektronen ( $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+} + e^-$ ) zu füllen. Da der erzeugte 4f<sup>5</sup>-Zustand einen geringeren „Radius“ aufweist, verringert sich die Gitterkonstante mit Erreichen der Energielücke auch ohne zusätzlichen Druck. Dieser verstärkende Mechanismus wird als Ursache für die Diskontinuität im Valenz-Übergang (1. Ordnung) angesehen [Antonov2002]. Dieses plausible Modell kann jedoch den kritischen Druck nicht korrekt aus Druckabhängigkeit der Bandlücke (- 8...10 meV/kbar) vorhersagen (dazu müsste zunächst die Aktivierung von Sm-Defekten betrachtet werden). Nach neueren Überlegungen [Perg2005, Kam2008] spielt die Abschirmung des Coulomb-Potentials der Sm-Ionen, besonders im Sm<sup>2+</sup>-Defektsystem, eine entscheidende Rolle beim Auslösen des Phasenübergangs. Nach [Kam2008] führt das Überschreiten einer kritischen Ladungsträgerdichte  $n_k$  zur Delokalisierung der 4f-Elektronen und daher zu einem Phasenübergang vom Mott'schen Typ. Demnach unterscheidet man zwei Stufen des Phasenübergangs:

1. Mit steigendem Druck nähern sich die 5d( $t_{2g}$ ), 4f<sup>6</sup> und Defektniveaus. Die Ladungsträgerdichte  $n$  im Leitungsband erhöht sich dadurch kontinuierlich bis  $n = n_k$  ( $n_k \approx n_i \approx 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ).

2. Für  $n > n_k$  erfolgt ein Mott'scher Phasenübergang im Sm-Defektsystem mit dem Übergang der lokalisierten 4f-Elektronen ins Leitungsband ( $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+} + e^-$ ). Da jedes zusätzliche Elektron im Leitungsband die Abschirmung des Coulomb-Potentials verstärkt, erfolgt ein abrupter Übergang der regulären 4f-Niveaus [Kam2008].

### 2.2.2 Ungewöhnliche Eigenschaften von M-SmS

Da der Valenzübergang mit dem Auffüllen des 6s-5d-Leitungsbandes einhergeht, ändern sich der elektrische Widerstand und das optische Reflexionsvermögen zunächst so, wie dies zu erwarten ist. Eine Analyse der Gitterkonstante [Jaya1970] zeigt jedoch, dass die Valenz der Samarium-Ionen keiner ganzen Zahl entspricht (vgl. Abschnitt 3.1.4). Während S-SmS ( $a = 5,97 \text{ \AA}$ ) eine weitgehende 2-Wertigkeit zeigt, wird für M-SmS anstelle der erwarteten Gitterkonstante von  $5,6 \text{ \AA}$  der Wert  $5,7 \text{ \AA}$  gemessen. Es liegt eine gemischte Valenz mit einem mittleren Wert von  $v \approx 2,8$  vor. Röntgenabsorptionsspektroskopie [Mart1980], Photoemissions-Spektroskopie [Free1974] und Mößbauer-Spektroskopie [Coey1976] bestätigen dies. Ungewöhnlich sind weiterhin der Rückgang der magnetischen Suszeptibilität und das Fehlen einer magnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen [Maple1971], da für Samarium in der 4f<sup>5</sup>-Konfiguration zunächst ein  $^6H_{5/2}$  Grundzustand mit hohem magnetischem Moment erwartet wurde. Bei tiefen Temperaturen (4...20 K) zeigt die „metallische“ Phase einen starken Anstieg des elektrischen Widerstandes. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität liefert einen ungewöhnlich hohen linearen Beitrag ( $\gamma = 145 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$  [Bader1973]) und lässt infolgedessen eine hohe Zustandsdichte am Ferminiveau erwarten. Der thermische Expansionskoeffizient zeigt bei M-SmS zum Teil negative Werte [Iwasa2005]. Die ungewöhnlichen Eigenschaften von M-SmS können durch die Theorie der Valenzfluktuationen [Hirst1970] bzw. durch Betrachtung der Energieniveaus nahe der Fermikante weitgehend erklärt werden und sind teilweise charakteristisch für eine ganze Klasse von Systemen mit stark korrelierten f-Elektronen.

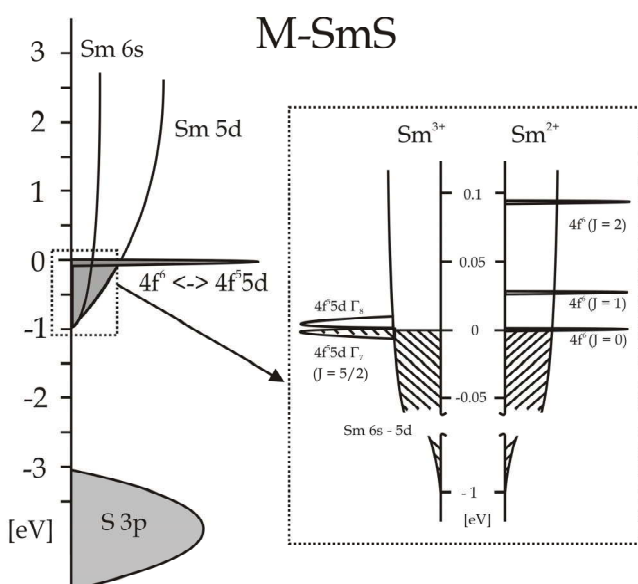
### 2.2.3 Gemischte Valenzen und Valenzfluktuationen

Die metallische Modifikation von SmS (M-SmS) zeigt das Phänomen der homogen-gemischten Valenz bzw. der temperaturunabhängigen Valenzfluktuationen<sup>3</sup>. Gemischte Valenzen sind vorhanden, wenn für eine Sorte von Ionen gleichzeitig verschiedene Elekt-

---

<sup>3</sup> Alternative Bezeichnungen in der englischsprachigen Literatur sind: fluctuating-valence; charge-fluctuations; intermediate-valence; mixed-valence; configuration crossover

ronenkonfigurationen feststellbar sind. Besetzen diese Ionen kristallographisch nichtäquivalente Gitterplätze, so ist die Valenz statisch (z.B.  $\text{Eu}_3\text{O}_4$ ) und Fluktuationen sind nicht möglich [Batlogg1976b]. Findet man Ionen mit unterschiedlicher Valenz an äquivalenten Gitterplätzen, so unterscheidet man die Systeme nach der energetischen Lage beider Zustände. Sind diese energetisch getrennt, so findet ein Ladungstransfer nur durch thermisch aktiviertes „electron-hopping“ statt. Solche inhomogen gemischt-valenten Systeme (z.B.  $\text{Sm}_3\text{S}_4$ ) zeigen eine temperaturabhängige Fluktuationsfrequenz von  $0 \dots 10^{11}$  Hz. Homogen gemischt-valente Systeme (z.B.  $\text{M-SmS}$ ,  $\text{SmB}_6$ ,  $\text{CeAl}_3$ , ...) zeigen eine temperaturunabhängige Fluktuationsfrequenz [Hirst1970] von  $10^9 \dots 10^{15}$  Hz und entstehen durch die Entartung der Valenzzustände nahe der Fermi-Energie. Die rechte Seite von Abbildung 5 zeigt schematisch die Energieniveaus und die Zustandsdichte von  $\text{M-SmS}$ .



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der Energieniveaus und Zustandsdichte von  $\text{M-SmS}$ . Rechter Kasten: Lage der 4f-Zustände nahe der Fermi-Energie ( $E_F = 0$  eV). In der  $\text{Sm}^{3+}$  Konfiguration (links, 20 % Aufenthaltsdauer) spalten die  $4f^5 5d$  ( $J = 5/2$ ) Niveaus im kubischen Kristallfeld in ein unteres  $\Gamma_7$  Duplett und ein oberes  $\Gamma_8$  Quartett auf [Trav1984]. In der  $\text{Sm}^{2+}$  Konfiguration (rechts, 20 % Aufenthaltsdauer) sind die  $J = 0$ ,  $J = 1$  und  $J = 2$  Niveaus durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespalten. (Quellen: [Tao1975, Batlogg1976, Trav1984]).

Das S 3p-Valenzband ist mit zwei Samarium-Elektronen gefüllt und liegt unterhalb von  $E_F$ . Ein drittes Elektron besetzt die freien Zustände oberhalb S 3p bis zu  $E_F$ . Das Leitungsband ( $\text{Sm } 6s\text{-}5d$ ) hybridisiert direkt bei  $E_F$  mit einem 4f-Niveau (Breite  $\approx 0,01$  eV). Da die Energien der  $4f^6$  ( $\text{Sm}^{2+}$ ) und der  $4f^5 5d$  ( $\text{Sm}^{3+}$ ) Konfiguration direkt an der Fermikante liegen, kann das Samarium-Ion zwischen beiden Zuständen fluktuieren (Valenzfluktuationen). Diese Besonderheit bezeichnet man als homogen gemischte Valenz. Aus quantenmechanischer Sicht stellt sich der Grundzustand des Systems als Linearkombination der f- und d-artigen Wellenfunktionen dar [Nie1985]. Die mittlere Valenz ( $\approx 2,8$ ) ist durch die unterschiedliche Aufenthaltsdauer in beiden Konfigurationen gegeben. Ein experimenteller Beweis für Valenzfluktuationen ergibt sich aus dem Vergleich von Röntgenphotoelektron-Spektroskopie (XPS) und Mößbauer-Spektroskopie. XPS erlaubt die Abfrage des Valenzzu-

standes auf einer Zeitskala von  $\approx 10^{-16}$  s. XPS-Messungen an der der „metallischen“ Phase zeigen [z. B. Camp1974] das gleichzeitige Vorhandensein von  $\text{Sm}^{+3}$  und  $\text{Sm}^{2+}$  Linien im Spektrum und setzen experimentell eine obere Grenze der Fluktuationsfrequenz.  $\text{Sm}^{149}$  Mößbauer-Spektren [Coey1976] zeigen hier nur eine Linie, deren Position die relative Besetzung beider Valenzkonfigurationen widerspiegelt. Die Analyse der Linienbreite ergibt eine untere Grenze der Fluktuationsfrequenz von  $10^9$  Hz. Eine Fluktuationsfrequenz von  $\approx 10^{13}$  Hz lässt sich über  $f = 1/\tau = \Delta/\hbar$  aus der experimentell bestimmten Hybridisierungsbreite  $\Delta = 7$  meV des entarteten  $4f^6 - 4f^5d$  Niveaus [Trav1984] berechnen. Der nichtmagnetische Grundzustand von M-SmS erklärt sich in folgender Weise: Der  $J = 0$  Zustand einer  $4f^6$ -Konfiguration ist nichtmagnetisch. Der  $J = 5/2$  Zustand einer  $4f^5d$ -Konfiguration spaltet im Magnetfeld in sechs Zeeman-Niveaus auf. Da die Energie für „Absorption“ und „Emission“ eines  $4f$ -Elektrons bei Valenzfluktuationen größer als diese Aufspaltung ist, kann jedes dieser Niveaus besetzt werden und die gemessene magnetische Suszeptibilität resultiert aus dem zeitlichen Mittel einer Boltzmann-Verteilung dieser Niveaus [Tao 1975]. Die Phononendispersion zeigt bei gemischt-valenten Systemen zahlreiche Anomalien wie z. B. weiche longitudinal akustische Phononenmoden mit erhöhter Breite, besonders in  $\{111\}$ -Richtung [z. B. Mook1978]. Hier kann eine Wechselwirkung der Valenzfluktuationen mit Gitterschwingungen, speziell wenn beide die gleiche Frequenz besitzen (Resonanzeffekt), die drastischen Modifikationen des Phononenspektrums erklären [Kur1981]. Ein starker Indikator für Valenzfluktuationen ist ebenfalls das Vorhandensein einer negativen Poissonzahl, die ausdrückt, dass die Kristallachse senkrecht zur Richtung eines angewendeten Druckes nicht wächst sondern schrumpft [Schä1995]. Aufgrund der fluktuierenden  $4f^6$ - und  $4f^5d$ -Zustände genügt bereits ein geringer monoaxialer Druck um die Besetzungswahrscheinlichkeit bezüglich der  $4f^5d$ -Zustände zu erhöhen. Der kleinere Ionenradius der  $4f^5d$ -Konfiguration führt dann zum Schrumpfen des gesamten Kristalls. Die rechte Seite von Abbildung 5 zeigt die Lage der Energieniveaus von M-SmS in der Nähe der Fermikante ( $E_F = 0$  eV) für beide Valenzkonfigurationen. In der  $\text{Sm}^{3+}$  Konfiguration (rechte Seite, 80 % Aufenthaltsdauer) spalten die  $4f^5d$  ( $J = 5/2$ ) Niveaus im kubischen Kristallfeld in ein tiefer gelegenes  $\Gamma_7$  Dublett und ein  $\Gamma_8$  Quartett auf. Bei der Hybridisierung mit dem d-Band entsteht zwischen beiden Zuständen eine Pseudo-Bandlücke von 0,007 eV, welche für den Anstieg des Widerstandes bei tiefen Temperaturen verantwortlich ist<sup>4</sup>. Das Ferminiveau liegt hier genau in der „Bandlücke“ [Trav1984]. Der ungewöhnlich hohe  $\gamma$ -Wert von

---

<sup>4</sup> In  $\text{SmB}_6$  entsteht dagegen eine „echte“ Bandlücke von  $\approx 4$  meV.

145 mJ/(mol· K<sup>2</sup>) für M-SmS erklärt sich aus der hohen 4f-Zustandsdichte nahe  $E_F$ . In der Sm<sup>2+</sup> Konfiguration (20 % Aufenthaltsdauer) liegt der 4f<sup>6</sup> (J = 0) Grundzustand direkt an der Fermikante (notwendig für Valenzfluktuationen). Die durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespalteten J = 1 und J = 2 Zustände liegen oberhalb  $E_F$  und sind bei hinreichend niedrigen Temperaturen unbesetzt. Der negative Expansionskoeffizient bei tiefen Temperaturen [Mats2004] folgt aus dem steilen Abfall der Fermi-Verteilungsfunktion, welcher eine stärkere Besetzung der 4f<sup>6</sup> (J = 0) Niveaus bezüglich der 4f<sup>5</sup>5d-Niveaus zur Folge hat. Der größere Ionenradius der 4f<sup>6</sup> -Konfiguration führt zur anomalen Expansion des Gitters.

#### 2.2.4 Substitution und Politur von SmS

Experimentell wurden mehrere Wege gefunden, M- SmS bei Normaldruck zu stabilisieren. Durch Substitution von Samarium mit 3-wertigen Ionen (d.h. Sm<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>S, mit R = Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Th, Y und x = 0,15...0,25) kann die gemischt-valente Phase bei Umgebungstemperatur und Normaldruck [Jaya1975] hergestellt werden. Mit wachsender Konzentration x erfolgt eine kontinuierliche Verringerung des kritischen Druckes. Übersteigt x eine kritische Konzentration  $x_c$  (z.B. für R = Gd →  $x_c = 0,16$ ), so kristallisiert die Verbindung in der metallischen Modifikation. Größe und elektronische Struktur des substituierten Ions spielen hierbei eine wichtige Rolle [Jaya1975].

Durch Polieren von SmS wird M-SmS in einer oberflächennahen Schicht ( $\approx 200$  nm) stabilisiert [Pohl1974, Jaya1970, Kaldis1972]. Die Ursache dafür wurde in [Vasil1997] diskutiert. Demnach erzeugt der Druck der Polierkörnern eine relative Volumenkompression  $\Delta V$  von  $> 10\%$  auf der Oberfläche. Diese Kompression verringert sich mit der Tiefe monoton und erhöht die Ladungsträgerdichte  $n$  im Leitungsband durch Valenzübergänge um  $n_{\Delta V}$  auf  $n = n_0 + n_{\Delta V}$  ( $n_0$  = intrinsische Ladungsträgerdichte). Der Halbleiter-Metall-Phasenübergang erfolgt, sobald  $n$  den Wert von  $n_k$  überschreitet [Kam2008]. Letzterer wird demnach auf der Oberfläche induziert und endet in der Tiefe sobald  $n_k$  unterschritten wird. Mit dem Konzentrationsmodell [Kam2008] ist auch im System Sm<sub>1+x</sub>S der sprunghafte Anstieg der M-SmS Schichtdicke (von 200 nm auf 1  $\mu$ m) für  $x > 0,06$  [Share2005] erklärbar. Hier spielen die Samarium-Überschuß-Ionen die Rolle eines Auslösers des Phasenübergangs. Während sich letztere für  $x = 0$  im Sm<sup>2+</sup>-Zustand (mit  $E_i = 0,06...0,03$  eV unterhalb des Leitungsbandes) befinden, verringert sich  $E_i$  mit steigendem x kontinuierlich. Ab  $x > 0,06$  nehmen alle Samarium-Ionen im Defektsystem den Sm<sup>3+</sup> Zustand ein [Kam2002]. Da  $n_0$  sprunghaft steigt, erhöht sich ebenso die Dicke innerhalb der  $n_0 + n_{\Delta V} > n_k$  gilt.



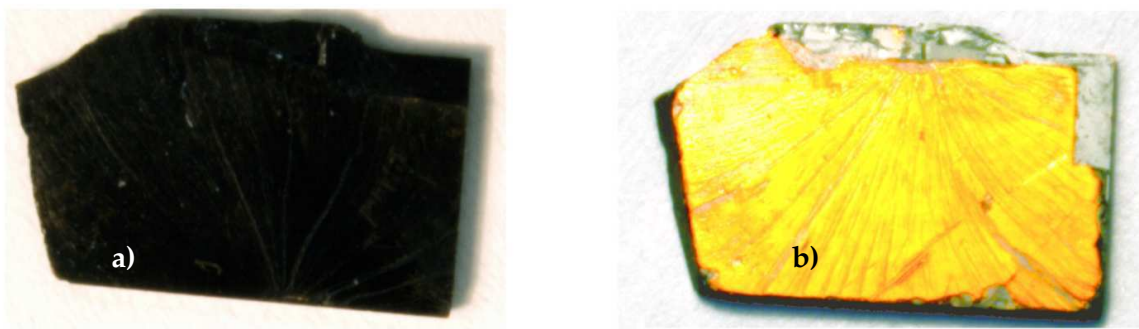
### 3 Der thermisch induzierte Phasenübergang

In diesem Kapitel wird der irreversible Metall-Halbleiter-Phasenübergang polierter M-SmS Schichten unter quasistatischer Temperaturerhöhung untersucht. Die hier dargestellten Experimente dienen sowohl der Probencharakterisierung, als auch der Beschreibung und dem Verständnis des thermisch induzierten Phasenübergangs. Gleichzeitig werden die experimentellen Befunde mit Angaben aus der Literatur und theoretischen Modellen verglichen.

#### 3.1 Probencharakterisierung

Alle in dieser Arbeit dargestellten Experimente wurden an kristallinen SmS-Proben durchgeführt. Die Probenherstellung erfolgte in der Arbeitsgruppe um Prof. Vladimir Kaminskiĭ am Ioffe-Institut in Sankt Petersburg. Es wurden fünf SmS-Proben mit regulärer Stöchiometrie (d.h.  $\text{Sm}_{1+x}\text{S}$ ,  $x \approx 0$ ) aus ein und derselben Charge mit Abmessungen von etwa 5 mm x 10 mm x 1 mm verwendet. Die intrinsische Ladungsträgerdichte der verwendeten Proben<sup>5</sup> beträgt etwa  $(0,5 \dots 1) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Das Aussehen einer S-SmS Probe ist in Abbildung 6 a) dargestellt. Charakteristisch für die halbleitende Phase ist deren schwarze Farbe<sup>6</sup>.

Beim Bearbeiten der Oberfläche (kratzen, drücken oder polieren) entsteht eine dünne Schicht der metallischen Phase (M-SmS). Dabei erhält die Oberfläche an der betreffenden Stelle den für M-SmS charakteristischen leuchtend-goldenen Glanz. Abbildung 6 b) zeigt eine SmS-Probe nach kurzer Bearbeitung mit SiC-Schleifpapier (Korngröße  $\approx 4 \mu\text{m}$ ).



**Abbildung 6:** a) Foto einer S-SmS Probe (Halbleiter). b) Foto einer M-SmS Probe (Metall). Die metallische Phase wurde durch kurzes Polieren der Oberfläche mit Schleifpapier ( $4 \mu\text{m}$  Korngröße) erzeugt.

---

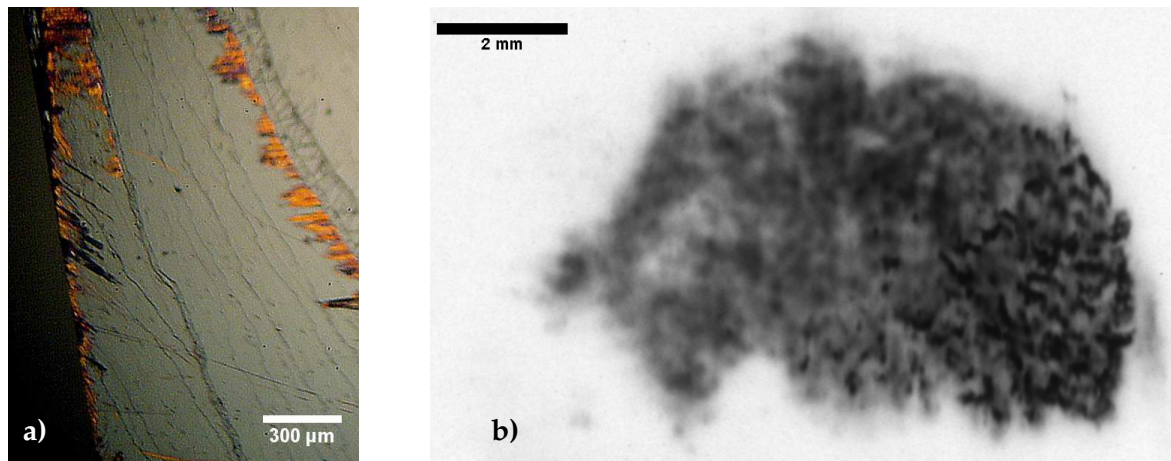
<sup>5</sup> Persönliche Mitteilung von V. Kaminskiĭ (2006).

<sup>6</sup> In der Literatur findet man daher anstelle von S-SmS auch oft die Bezeichnung B-SmS (B = black).

Das Reflexionsvermögen nimmt im roten und nahen infraroten Bereich nahezu metallische Werte an (60...80 %) [Zast2006]. Ursache für die goldene Farbe ist das bekannte Minimum im Reflexionsvermögen im grün-blauen Bereich, hier bei etwa 490 nm, welches durch Anregung einer gekoppelten Plasmonenschwingung entsteht (vgl. Abschnitt 4.3 oder [Batlogg1976]). Das optische Reflexionsvermögen der verwendeten Proben zeigt für beide Phasen eine gute Übereinstimmung [Zast2006] mit Werten aus der Literatur (z. B. [Batlogg1976], [Trav1984], [Günt1983]).

### 3.1.1 Realstruktur der SmS Proben

Unter einem optischen Mikroskop (siehe Abbildung 7 a)) zeigt die Oberfläche des S-SmS Kristalls deutliche Versetzungslinien und Wachstumsstufen die auch eine große Anzahl entsprechender Gitterstörungen erwarten lassen. An stark gestörten Gebieten ist das Vorhandensein der metallischen Phase beobachtbar, woraus im entsprechenden Bereich auf eine hohe Defektkonzentration, verbunden mit Gitter-Verspannungen geschlossen werden kann. Eine genauere Aussage über die Realstruktur der Proben kann hier mit Hilfe einer Röntgentopographie getroffen werden. Diese Methode ist eine röntgenographische Abbildungstechnik mit deren Hilfe die Ortsabhängigkeit der Kristallorientierung (Orientierungskontrast) oder der Kristallperfektion (Extinktionskontrast) gemessen werden kann. Dazu wird die Probe mit einem kollimierten Röntgenstrahl ( $\text{Cu-K}_\alpha$ ) beleuchtet und ein ausgesuchter Reflex von einem Röntgenfilm detektiert. Während der Belichtung werden Probe und Film simultan verschoben, sodass eine zweidimensionale Abbildung des beleuchteten Gebietes entsteht. Die Messungen wurden an einer Lang-Kamera der Arbeitsgruppe Röntgenoptik durchgeführt. Alle SmS-Kristalle zeigen eine  $\{001\}$ -Orientierung der Oberfläche. Abbildung 7 b) zeigt das Röntgenbeugungstopogramm ( $\{004\}$  - Reflex) einer S-SmS Probe. Auffällig ist, dass die Ausdehnung der homogen reflektierenden Bereiche an keiner Stelle des Kristalls deutlich größer als 100  $\mu\text{m}$  ist. Die Verkipfung benachbarter einkristalliner Bereiche beträgt mehrere Winkelminuten und teilweise sind größere Kristallbereiche ( $> 2 \text{ mm}^2$ ) mehr als  $10^\circ$  gegeneinander verkippt. Aufgrund der hier dargestellten Realstruktur kann von einer großen Anzahl von Punktdefekten, Versetzungen, Korngrenzen oder Stapelfehlern ausgegangen werden. Da der Homogenitätsbereich von SmS auf der Seite des Samariumüberschusses (50,5...53,5 % Samarium) [Zhuse1973] liegt, ist die große Defekthäufigkeit auch nicht ungewöhnlich. Nach [Share2005] ist der Durchmesser der kohärent streuenden Domänen, selbst bei perfekten SmS Kristallen, kaum größer als 250 nm.



**Abbildung 7:** a) Lichtmikroskopische Aufnahme der S-SmS Oberfläche. b) Röntgenbeugungstographie (Lang-Aufnahme) einer S-SmS Probe ( $\{004\}$ -Reflex, Cu- $K_{\alpha}$ ).

### 3.1.2 Röntgendiffraktometrie polierter SmS Proben

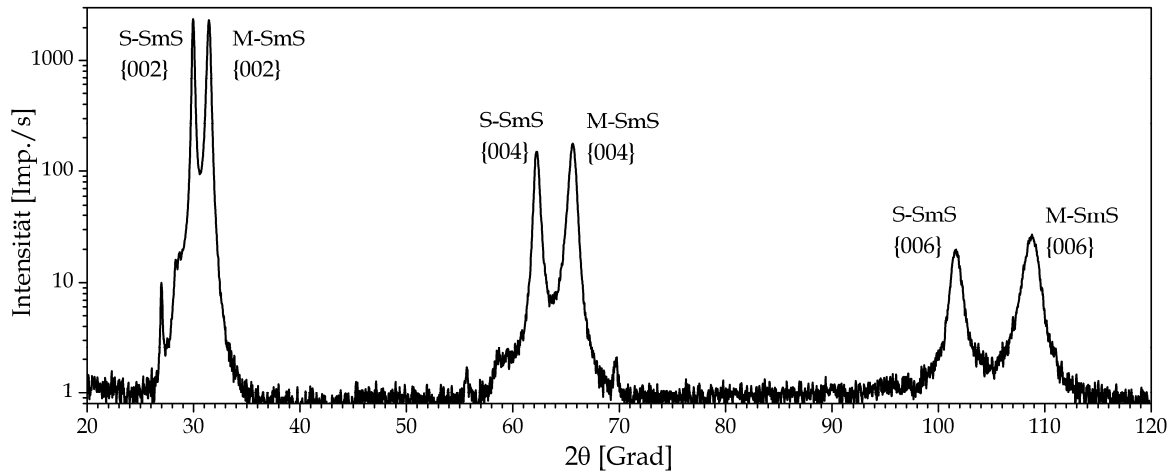
Der direkte Nachweis der metallischen Phase auf der Probenoberfläche sowie die Bestimmung wichtiger Parameter von Substrat und Schicht wurden durch Röntgendiffraktometrie ermittelt [vgl. Zast2006]. Die röntgenographische Untersuchung der Proben erfolgte an einem Vierkreis-Röntgendiffraktometer<sup>7</sup>. Hierbei wird die Probe mit kollimierter Strahlung einer Cu-Röntgenröhre bestrahlt und die gebeugte Strahlung mit einem nachfolgenden HOPG<sup>8</sup>-Kristall monochromatisiert (Cu- $K_{\alpha 1,2}$ ) und von einem Szintillationsdetektor registriert. Die Ausdehnung des Röntgenstrahles beträgt vor der Probe 3,0 mm x 1,6 mm (horizontal x vertikal) und die Winkelauflösung des Diffraktometers beträgt 0,08 °. Abbildung 8 zeigt die gekoppelte  $\omega$ -2 $\theta$  Abtastung eines polierten SmS-Kristalls. Um den Substratreflex abzuschwächen, wurde der  $\omega$ -Kreis (Einfallswinkel) um 1 ° verstimmt. M-SmS und S-SmS können deutlich trennbar nachgewiesen werden. Senkrecht zur Oberfläche sind ausschließlich  $\{00l\}$  - Reflexe nachweisbar. Ein Maß für die Winkelverteilung der Kristallite (Mosaizität) kann bestimmt werden, indem der Einfallswinkel der Strahlung bei feststehendem 2 $\theta$ -Winkel (Detektorarm) variiert wird ( $\omega$ -Abtastung). Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 9 dargestellt. Das Substrat weist eine Gauß'sche Orientierungsverteilung mit einer Halbwertsbreite von 0,4 ° FWHM<sup>9</sup> auf. Die oberflächennahe M-SmS Schicht zeigt eine Orientierungsverteilung, deren Halbwertsbreite sich auf 3,2 ° erhöht hat. An dieser Stelle kann angemerkt werden, dass beim

<sup>7</sup> URD-65 der Firma: FREIBERGER PRÄZISIONSMECHANIK

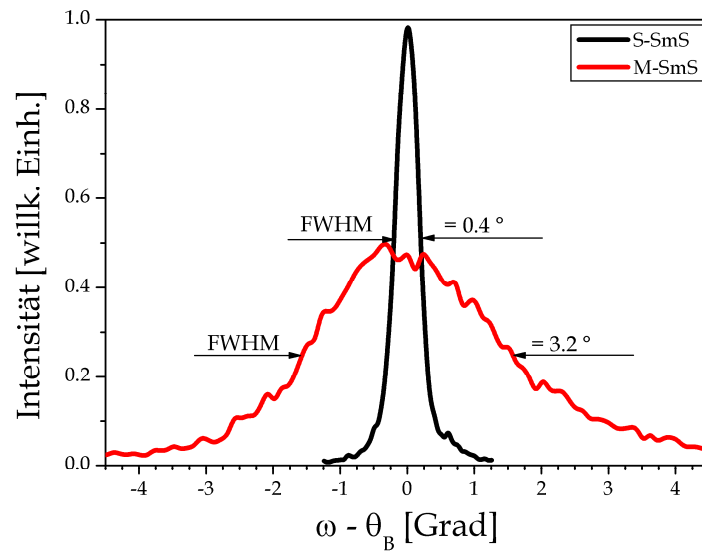
<sup>8</sup> Abkürzung für: Highly Orientated Pyrolytic Graphite.

<sup>9</sup> Abkürzung für: Full Width at Half Maximum

Phasenübergang eine Erhöhung der Mosaizität auf  $> 3^\circ$  typisch ist, da ähnliche Werte auch beim druckinduzierten Phasenübergang beobachtet wurden [Mook1982]. Durch diese Messung konnte demonstriert werden, dass die angewendete Politur die metallische Phase (M-SmS) mit wohl definierter Gitterkonstante erzeugt wird, und gleichzeitig die Orientierung des Substrates weitgehend erhalten bleibt.



**Abbildung 8:** Röntgenographische  $\omega$ -2 $\theta$  Abtastung einer polierten SmS Probe mit Cu- $K_\alpha$  Strahlung. Alle (symmetrischen) {00l} - Reflexe von M-SmS und S-SmS sind nachweisbar. Um den Substratreflex (S-SmS) abzuschwächen wurde der  $\omega$ -Kreis (Einfallswinkel) um  $1^\circ$  verstimmt.



**Abbildung 9:** Orientierungsverteilung des S-SmS Substrats (schwarze Linie) und der M-SmS Schicht (rote Linie). Die Halbwertsbreite der Gauß'schen Verteilung erhöht sich beim Phasenübergang von  $0,4^\circ$  auf  $3,2^\circ$ .

Der Absolutwert der Gitterkonstante  $a$  kann mit hoher Genauigkeit ( $\Delta a / a \approx 7 \cdot 10^{-4}$ ) für beide Phasen aus der  $\omega$ -2 $\theta$  Abtastung (Abbildung 8) ermittelt werden. Die Diffraktogramme wurden dazu mit einer kommerziellen Software<sup>10</sup> ausgewertet und mit Hilfe der Bragg-Gleichung

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta_B) = n \cdot \lambda \quad (3.1)$$

analysiert<sup>11</sup> ( $\theta_B$  = Braggwinkel,  $n$  = Ordnung,  $\lambda$  = Wellenlänge). Die Beiträge von  $K_{\alpha 1}$  und  $K_{\alpha 2}$  wurden berücksichtigt. Über

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

kann die Gitterkonstante im kubischen Gitter berechnet werden. In guter Übereinstimmung aller drei Reflexe ( $\{002\}$ ,  $\{004\}$  und  $\{006\}$ ) wurden für S-SmS bzw. M-SmS die Gitterkonstanten

$$a_{S-SmS} = (5,966 \pm 0,004) \text{ \AA} \quad \text{bzw.} \quad a_{M-SmS} = (5,692 \pm 0,004) \text{ \AA}$$

ermittelt. Die häufig in der Literatur gefundenen Werte von 5,97 Å bzw. 5,68...5,70 Å können hier hinreichend genau bestätigt werden.

### 3.1.3 Die Dicke der M-SmS Schicht

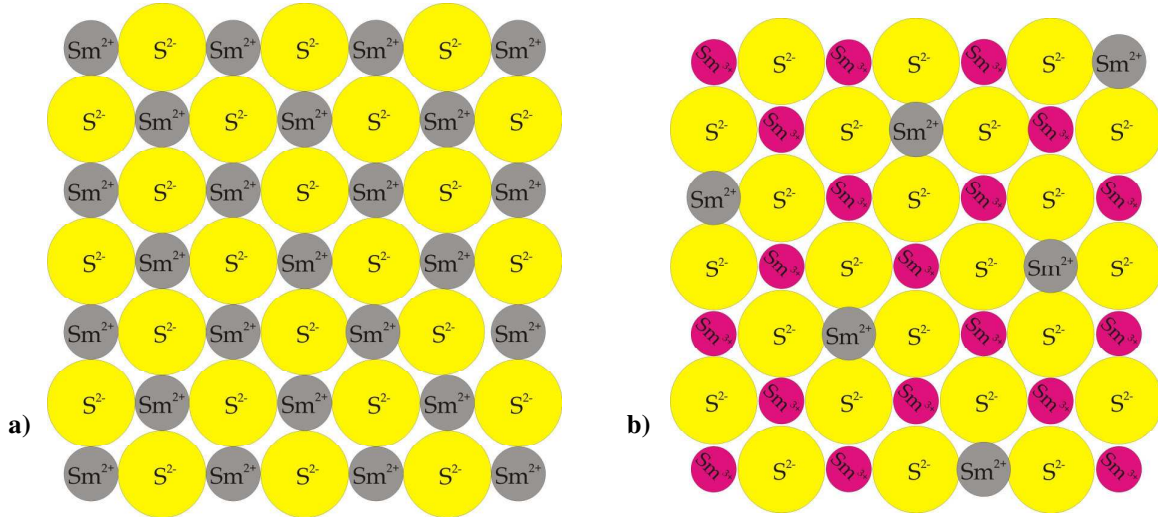
Um eine quantitative Aussage über die Dicke der erzeugten M-SmS Schicht zu erlangen, wurden Messungen des integralen Reflexionsvermögens von Substrat und Schicht am Doppelkreis-Diffraktometer (DKD) in ( $n$ ,  $-n$ ) Geometrie unter Verwendung langwelliger Röntgenstrahlung (Ti- $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 2,75$  Å) durchgeführt. Die Schichtdicke folgt aus dem Vergleich der Messergebnisse mit Berechnungen der kinematischen Röntgenbeugungstheorie [Zach1945]. Letztere zeigt aufgrund der hohen Mosaizität der verwendeten Proben eine hohe Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die Dicke der M-SmS Schicht kann hier mit  $(200 \pm 100)$  nm angegeben werden. Details dieser Messung finden sich auch in [Zast2006]. Ausführlichere Untersuchungen zur Struktur und Dicke polierter M-SmS Schichten sind ebenfalls in [Share2005] angestellt worden. Mit einer ähnlichen Methodik wurde die Dicke der M-SmS Schicht nach Politur in Abhängigkeit der Sm-Überschusskonzentration (d.h.  $\text{Sm}_{1+x}\text{S}$ ,  $x = 0 \dots 0,17$ ) untersucht. Übereinstimmend mit der hier durchgeführten Messung wird in [Share2005] für  $0 < x < 0,07$  eine Schichtdicke von 100...200 nm angegeben.

---

<sup>10</sup> RayfleX (Version 2.285) der Firma Rich. Seifert & Co.

<sup>11</sup> Der geringfügige Einfluss der Brechungskorrektur ( $\Delta a/a = 2 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-5}$ ) wurde in Gleichung (3.1) vernachlässigt.

### 3.1.4 Gitterkonstante und Valenz



**Abbildung 10:** Veranschaulichung der Gitterstruktur (NaCl-Struktur), des Durchmessers der Samarium- und Schwefel-Ionen und der Art und Weise der Berührung für: a) S-SmS (Valenz = 2,0); b) M-SmS (Valenz = 2,8). (Ansicht aus der {00l}-Richtung)

Abbildung 10 zeigt die Anordnung, die Größenverhältnisse, sowie die Art und Weise der Berührung von Samarium- und Schwefel-Ionen in SmS (NaCl-Struktur). Dargestellt ist eine Sicht aus der {00l}-Richtung. Die Ionen können aufgrund der starken am Atomrumpf lokalisierten Ladungsverteilung in sehr guter Annäherung durch undurchdringliche Kugeln mit festem Radius beschrieben werden. Eine Berechnung der Gitterkonstante  $a_i$  des Ionenkristalls ist in Abhängigkeit der Wertigkeit  $i$  des Samarium-Ions ( $i = 2, 3$ ) über

$$a_i = 2 \cdot (r_{S^{2-}} + r_{Sm^{i+}}) \quad (3.3)$$

aus dem Radius des  $S^{2-}$  Ions  $r_{S^{2-}} = 1,84 \text{ \AA}$  [Varma1976] und dem Radius des Samarium-Ions  $r_{Sm^{i+}}$  möglich. Da sich letzterer bei 2- bzw. 3-Wertigkeit stark unterscheidet ( $r_{Sm^{2+}} = 1,143 \text{ \AA}$ ,  $r_{Sm^{3+}} = 0,964 \text{ \AA}$  [Rob1979]), ist die Gitterkonstante ein starker Parameter um den Valenzzustand der Samarium-Ionen auf mikroskopischer Ebene zu charakterisieren. Für  $Sm^{2+}S$  folgt  $a_2 = 5,966 \text{ \AA}$  und für  $Sm^{3+}S$  ergibt sich  $a_3 = 5,608 \text{ \AA}$ . Jede Gitterkonstante, die zwischen diesen beiden Werten liegt, kennzeichnet über

$$\sigma = \frac{a_2 - a}{a_2 - a_3} \quad (3.4)$$

---

sigt.

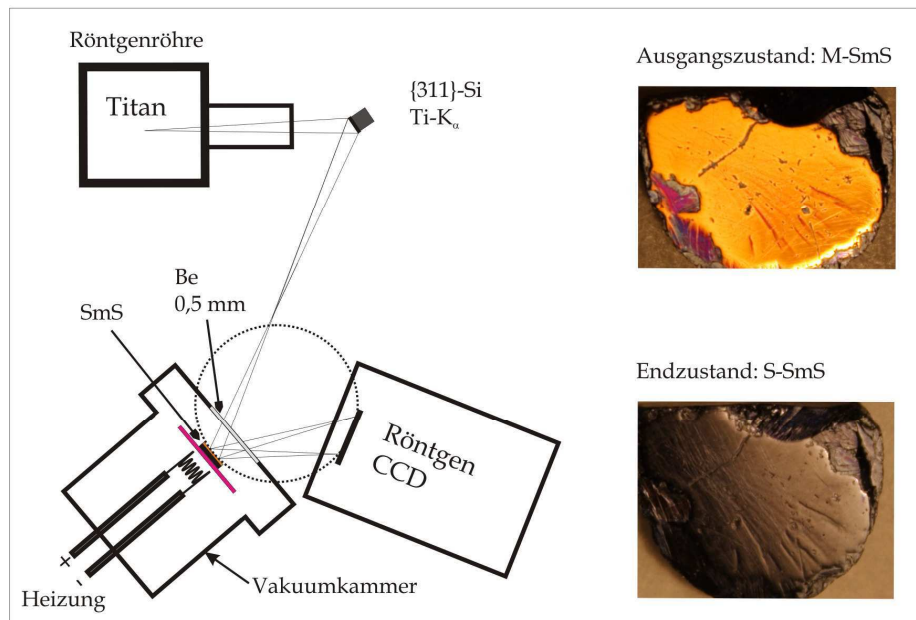
einen Zustand gemischter Valenz  $v = 2 + \sigma$ .

Aus den an der Probe gemessenen Gitterkonstanten ergeben sich die Valenzen von 2,00 für S-SmS und 2,77 für M-SmS. S-SmS zeigt hier eine erstaunlich gute Übereinstimmung zu der reinen 2-Wertigkeit. An der polierten M-SmS Schicht wurde der gemischt-valente Zustand direkt nachgewiesen. Abbildung 10 b) veranschaulicht diesen Zustand durch das gleichzeitige Vorhandensein von  $\text{Sm}^{3+}$  und  $\text{Sm}^{2+}$  Ionen zu einem festen Zeitpunkt. Die Fluktuationsperiode zwischen beiden Zuständen liegt bei M-SmS im Bereich von Femto- bis Pikosekunden (vgl. Abschnitt 2.2.3). Die Valenz von 2,77 spiegelt hier die mittlere Aufenthaltsdauer der Sm-Ionen in beiden Zuständen wieder.

### 3.2 Der thermisch induzierte Phasenübergang

Da keine detaillierten Untersuchungen zum thermisch induzierten Phasenübergang an polierten M-SmS Proben vorliegen, wurde im Zuge dieser Arbeit erstmals eine röntgenographische Charakterisierung des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs bei quasistatischer Temperaturerhöhung durchgeführt. Ziel dieser Messungen sollte sein, ein physikalisches Szenario des Phasenübergangs im thermischen Gleichgewicht zu entwickeln.

#### 3.2.1 Experimenteller Aufbau



**Abbildung 11:** Links: Experimenteller Aufbau zur Charakterisierung des thermisch induzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergangs einer polierten M-SmS Schicht. Rechts oben: Ausgangszustand der Probe (M-SmS). Rechts unten: Obige Probe nach Temperaturerhöhung auf 430 °C und Abkühlung auf Umgebungstemperatur.



Abbildung 11 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau. Die Strahlung einer Röntgenröhre mit Titan-Anode wurde über einen torisch gebogenen {311}-Siliziumkristall monochromatisiert ( $\text{Ti-K}_{\alpha 1,2}$ ) und auf eine (polierte) M-SmS Probe abgebildet. Der Abstand zwischen Kristall und Probe wurde so gewählt, dass ein in der Dispersionsebene divergenter Strahl die Probe vollständig ausleuchtet. Die von der Probe gebeugte Strahlung wird auf dem Rowlandkreis fokussiert und mit einer Röntgen-CCD<sup>12</sup> detektiert (Detektorfläche: 26 mm x 26,8 mm). Bei großen Beugungswinkeln  $\theta$  (hier  $\theta = 66...74^\circ$ ) besitzt eine solche Bragg-Brentano-Anordnung eine Gitterkonstantenauflösung  $\Delta a / a$  von  $10^{-4}$ . Der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung lag bei etwa  $70^\circ$  (Divergenz  $\approx 3^\circ$ ), sodass nur mosaische Domänen der M-SmS Schicht und des S-SmS Substrates zum Signal beitragen. Die Bestimmung der apparativen Auflösungsbreite  $\Delta_A(2\theta) = 0,6^\circ$  und eine Kalibrierung der Beugungswinkel zur Berechnung von Gitterkonstanten erfolgten durch polykristalline Referenzproben (Ti, Au, Cr). Die Fehler der Absolutwerte von Temperatur und Gitterkonstante liegen bei  $\Delta T = \pm 10 \text{ K}$  und  $\Delta a = \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Zur Messung der Temperaturabhängigkeit befindet sich die Probe auf einem rückseitig beheizten Kupferträger in einer evakuierten Vakuumkammer (Druck  $< 10^{-4} \text{ mbar}$ ). Die Temperaturerhöhung erfolgte in Schritten von  $10^\circ \text{C}$  (bei einer Heizphase von 1...5 Minuten) und wurde nahe der Probe mit einem Platinsensor (PT-100) gemessen. Als Ein- und Austrittsfenster der  $\text{Ti-K}_\alpha$  Strahlung wurde  $500 \mu\text{m}$  dünnes Beryllium verwendet. Die Integrationszeit lag bei fünf Minuten pro Temperaturintervall. Einige für die Röntgenbeugung relevante Parameter sind in Tabelle 1 für die symmetrischen {002}- und {004}-Reflexe angegeben.

{hkl} Kristall:	{002} M-SmS	{002} S-SmS	{004} M-SmS	{004} S-SmS
$2d_{\text{hkl}}$ :	5,70 Å	5,97 Å	2,85 Å	2,98 Å
Braggwinkel $\theta_B$ :	28,8°	27,4°	74,6 °	67,0 °
$ F_{\text{hkl}} $ :	241	244	182	187
$R_i$ (kin., unp.):	356 $\mu\text{rad}$	341 $\mu\text{rad}$	455 $\mu\text{rad}$	253 $\mu\text{rad}$
$R_i$ (dyn., unp.):	149 $\mu\text{rad}$	142 $\mu\text{rad}$	221 $\mu\text{rad}$	125 $\mu\text{rad}$
Extinktionstiefe:	0,30 $\mu\text{m}$	0,30 $\mu\text{m}$	0,68 $\mu\text{m}$	0,85 $\mu\text{m}$
Absorptionstiefe:	0,81 $\mu\text{m}$	0,89 $\mu\text{m}$	1,63 $\mu\text{m}$	1,78 $\mu\text{m}$

**Tabelle 1:** Röntgenographische Parameter der symmetrischen {002}- und {004}-Reflexe von M-SmS und S-SmS für  $\text{Ti-K}_\alpha$  Strahlung.

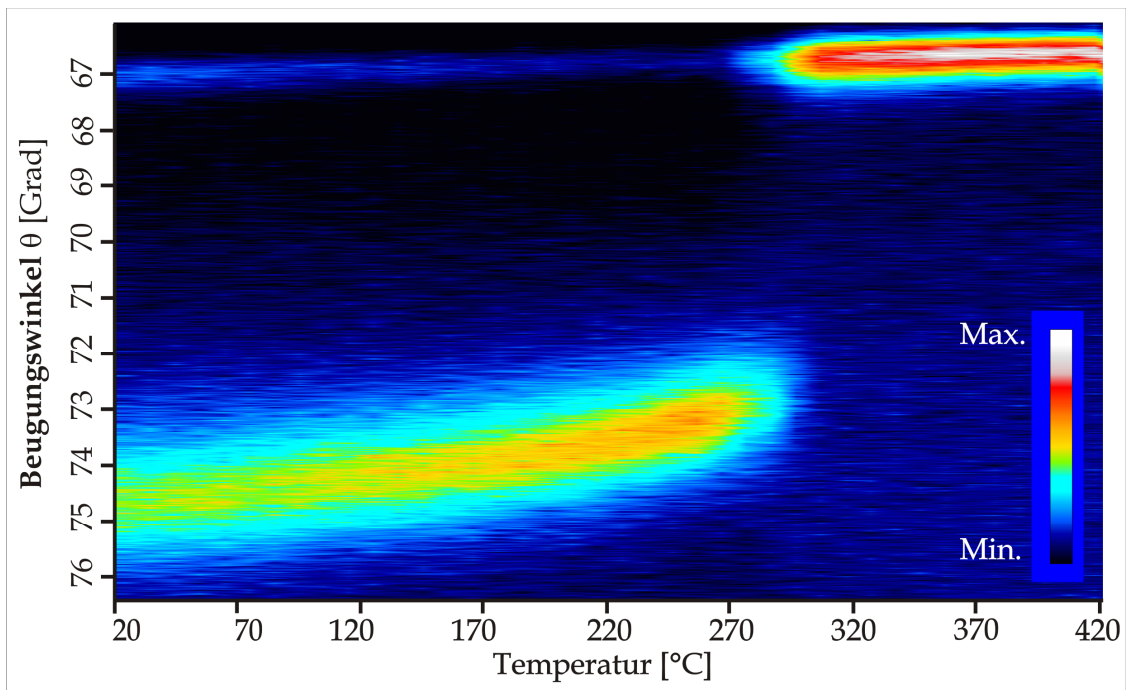
<sup>12</sup> Princeton Instruments: PI-MTE 1300, (1300 x 1340) Pixel



Die Berechnung des integralen Reflexionsvermögens  $R_i$  erfolgte unter der Annahme eines unendlich dicken Kristalls, für unpolarisierte Strahlung und unter Verwendung der kinetischen Röntgenbeugungstheorie [Zach1945]. Zum Vergleich wurden die Ergebnisse der dynamischen Röntgenbeugungstheorie [Tak1962, Tak1969, Tau1964] hinzugefügt. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante wurden die {004}-Reflexe ausgewählt, da diese eine große Winkeländerung ( $\Delta\theta \approx 8^\circ$ ) bei gleichzeitig hohem Strukturfaktor  $|F_{hkl}|$  aufweisen. Die Absorptionstiefe, welche hier die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung am besten beschreibt, liegt nahezu eine Größenordnung über der Dicke der M-SmS Schicht.

### 3.2.2 Temperaturabhängigkeit des {004}-Reflexes

Abbildung 12 zeigt die Temperaturabhängigkeit des {004}-Reflexes von M-SmS. Dargestellt ist die gebeugte Röntgenintensität (Farbskala rechts unten) in Abhängigkeit des Beugungswinkels (vertikale Richtung) und der Temperatur (horizontale Richtung). Die beiden Maxima entsprechen den Phasen M-SmS ( $\theta_B = 74,6^\circ$ ) bzw. S-SmS ( $\theta_B = 67^\circ$ ).



**Abbildung 12:** Temperaturabhängigkeit des {004}-Reflexes einer polierten SmS Probe (Strahlung: Ti-K $\alpha$   $\lambda = 2,75 \text{ \AA}$ ). Die Maxima entsprechen den Reflexen von M-SmS ( $\theta_B = 74,6^\circ$ ) und S-SmS ( $\theta_B = 67,0^\circ$ ). Bei  $T = 290^\circ\text{C}$  (horizontale Achse) findet ein diskontinuierlicher und irreversibler Metall-Halbleiter-Phasenübergang statt. Die verringerte Reflexionskurvenbreite ist auf strukturelle Ordnungsprozesse zurückzuführen (Defektausheilung).

Zu Beginn der Messung ( $T = 20\text{ °C}$ ) ist ein geringer Anteil von S-SmS detektierbar, welcher aus stark verkippten Domänen des Substrates stammt. Die Reflexionskurve der M-SmS Schicht ist bezüglich der apparativen Auflösungsbreite  $\Delta_A(2\theta)$  deutlich verbreitert ( $\Delta_{\text{M-SmS}}(2\theta) = 4,5\text{ °}$ ). Bei Temperaturerhöhung erfolgt eine anormal starke Expansion des M-SmS Gitters, verbunden mit einem kontinuierlichen Rückgang der Linienbreite (vgl. Abbildung 13 a)). Bei  $T = 280\ldots 300\text{ °C}$  erfolgt ein starker Intensitätsrückgang des M-SmS Schichtreflexes, bei gleichzeitig (innerhalb der fünf Minuten Integrationszeit) starkem Anwachsen des S-SmS Reflexes. Bei weiterem Erhitzen (bis  $T_{\text{max}} = 430\text{ °C}$ ) und unter nachfolgendem Abkühlen auf Umgebungstemperatur sind keine weiteren Umwandlungen nachweisbar. Die Gitterkonstante von S-SmS verhält sich vollkommen reversibel (vgl. auch Abbildung 15 a)). Der Umwandlungsprozess kann durch erneutes Polieren der Probe mehrfach wiederholt werden. Die rechte Seite von Abbildung 11 zeigt das Aussehen der Probe im Ausgangs- (oben) und Endzustand (unten). Nach dem Temperaturzyklus (Erhitzen + Abkühlen) zeigt die Probe die für S-SmS typische schwarze Farbe. Die Oberflächenqualität hat sich nach der Umwandlung nicht wesentlich verändert. Da die Temperaturabhängigkeit des thermisch induzierten Phasenübergangs polierter M-SmS Proben in der Literatur bisher nicht detailliert untersucht wurde, kann hier erstmals ein diskontinuierlicher und irreversibler Metall-Halbleiter-Phasenübergang nach Überschreiten einer kritischen Temperatur  $T_C$  von  $(290 \pm 10)\text{ °C}$  nachgewiesen werden.

### 3.2.3 Domänengröße und Defektvolumen

Ein wesentliches Kennzeichen des thermisch induzierten Phasenübergangs ist ein beachtlicher Rückgang der Reflexionskurvenbreite, unmittelbar nach der Umwandlung (siehe Abbildung 12). Dieses Verhalten indiziert ein Anwachsen des Durchmessers der kohärent streuenden Kristallite. Als kohärent streuende Kristallite werden hier einkristalline Domänen mit einer definierten Anordnung der Ionen bezeichnet. Ein Anwachsen der Domänengröße lässt daher auf ein „Ausheilen“ von Kristalldefekten oder von Symmetriestörungen schließen. Dieser Ordnungsvorgang soll zunächst näher untersucht werden. Ein direktes Maß für die Größe der kohärent streuenden Kristallite lässt sich im kubischen Gitter gemäß der Scherrer-Formel

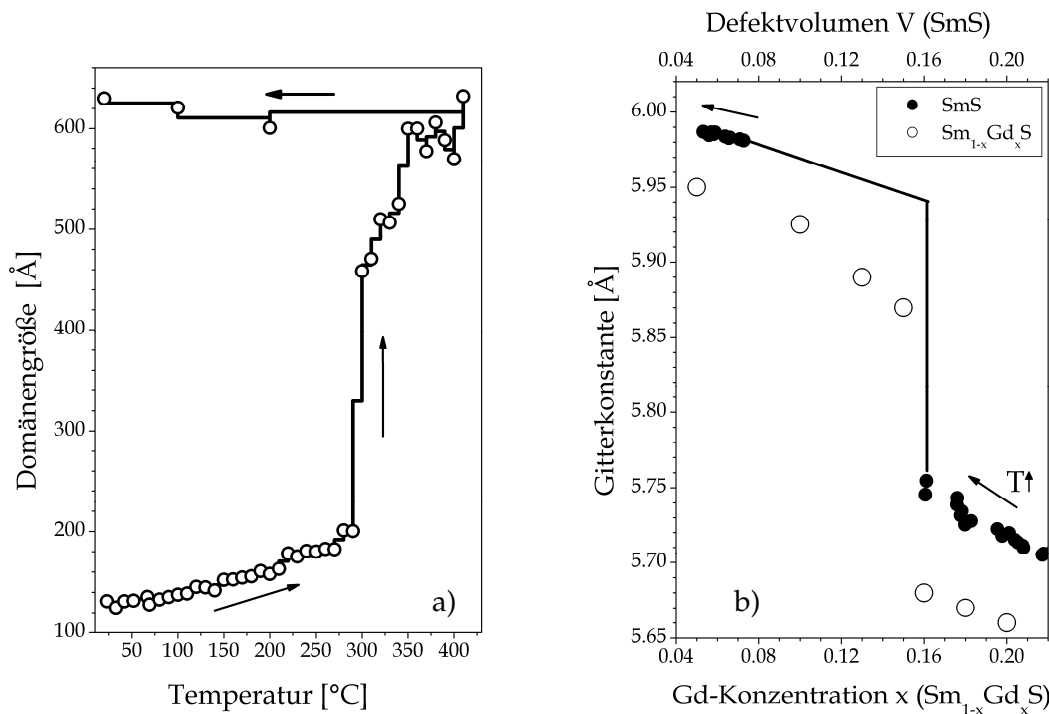
$$D = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\cos(\theta_B) \cdot \Delta(2\theta)} \quad (3.5)$$

angeben.  $D$  bezeichnet den mittleren Domänendurchmesser (senkrecht zur entsprechenden Netzebene),  $\lambda$  die Wellenlänge,  $\theta_B$  den Braggwinkel und  $\Delta(2\theta)$  die  $2\theta$ -Breite (FWHM) der Reflexionskurven nach Korrektur der apparativen Verbreiterung. Abbildung 13 a) zeigt die Domänengröße von M-SmS in Abhängigkeit der Temperatur. Auffällig ist zunächst, dass

diese absolut nur  $120 \text{ \AA}$  ( $\approx 20 \cdot$  Gitterkonstante) beträgt. Ein ähnlicher Wert ( $151 \text{ \AA}$ ) wurde in [Share2005] ermittelt. Bei Temperaturerhöhung vergrößert sich die Domänengröße kontinuierlich bis zu  $D \approx 200 \text{ \AA}$  bei  $T = 280 \text{ °C}$ . Beim Phasenübergang ( $T = 280 \dots 300 \text{ °C}$ ) wächst die Größe der kohärenten Bereiche (S-SmS) sprunghaft auf  $D \approx 500 \text{ \AA}$  an. Parallel zum Phasenübergang kann daher auch ein struktureller Ordnungsvorgang nachgewiesen werden. Nach [Share2005] kann aus obiger Domänengröße ebenfalls ein relatives Defektvolumen

$$V = 1 - \frac{(D - 2 \cdot a)^3}{D^3} \quad (3.6)$$

abgeschätzt werden. Gleichung (3.6) basiert auf der häufig verwendeten Annahme, dass die Dicke der Domänengrenzen etwa einer Gitterkonstanten entspricht.



**Abbildung 13:** a) Temperaturabhängigkeit der Domänengröße  $D$  während des thermisch induzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergangs einer polierten M-SmS Schicht. Die Berechnung von  $D$  erfolgte über Gleichung (3.5) aus der Breite des  $\{400\}$  - Reflexes. b) Gitterkonstante  $a$  von SmS in Abhängigkeit des relativen Defektvolumens  $V$  beim Heizen von M-SmS (geschlossene Kreise, Temperaturerhöhung in Pfeilrichtung). Für  $V < 0,15$  folgt der Metall-Halbleiter-Phasenübergang, verbunden mit einem sprunghaften Rückgang des Defektvolumens. Die durchgezogene Linie verbindet beide Phasen in Analogie zum Halbleiter-Metall-Phasenübergang von  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x$  (offene Kreise) nach Überschreiten einer kritischen Gd-Konzentration  $x$  von 0,15 [Jaya1975].

Die gefüllten Kreise in Abbildung 13 b) zeigen die gemessene Gitterkonstante von SmS in Abhängigkeit des Defektvolumens beim thermisch induzierten Metall-Halbleiter-

Phasenübergang von M-SmS. Der Pfeil deutet in Richtung steigender Temperatur. Nach Unterschreiten eines kritischen Defektvolumens  $V_C = 0.15$  (15 %) der polierten Probe erfolgt ein sprunghafter Anstieg der Gitterkonstante bei gleichzeitigem Rückgang des Defektvolumens auf  $< 8$  %. Da der Rückgang des Defektvolumens hier stark mit den Anstieg der Gitterkonstante gekoppelt ist (vgl. Abbildung 14 b)), muss der nachgewiesene strukturelle Ordnungsprozess durch  $Sm^{3+} + e^- \rightarrow Sm^{2+}$  Valenzübergänge erklärt werden. Aus der Erhöhung des Ionenradius folgt ein Anstieg der Gitterkonstante. In Abbildung 13 b) wurde, in Analogie zum diskontinuierlichen Halbleiter-Metall-Phasenübergang von  $Sm_{1-x}Gd_xS$ , die Abhängigkeit der Gitterkonstante von  $Sm_{1-x}Gd_xS$  vom Anteil  $x$  der  $Gd^{3+}$  Ionen aus [Jaya1975] hinzugefügt. Überschreitet  $x$  eine kritische Konzentration von  $x_c = 0.15$  (15 %), so erfolgt auch hier ein diskontinuierlicher Phasenübergang. Die Rolle der  $Gd^{3+}$ -Ionen (3-Wertigkeit + geringerer Ionenradius) wird bei polierten SmS-Proben folglich von  $Sm^{3+}$  Defekten übernommen. Letztere werden durch irreversible Gitterstörungen aufgrund des Polierens der Probe stabilisiert. In [Chou1976] wurde gezeigt, dass selbst einzelne Schwefel-Leerstellen bei SmS zur Valenzinstabilität der sechs benachbarten Sm-Ionen führen. Die Ursache der Diskontinuität beim Phasenübergang ist vermutlich auch hier das Unterschreiten einer kritischen Ladungsträgerkonzentration  $n_C$ , da sich aufgrund der thermisch induzierten Valenzübergänge ( $Sm^{3+} + e^- = Sm^{2+}$ ) parallel zum Defektvolumen auch die Zahl der freien Ladungsträger im Leitungsband (und damit auch die Abschirmung des Coulomb-Potentials der Sm-Ionen) verringert. In Analogie zum Mott-Kriterium für Halbleiter-Metall-Phasenübergänge wurde in [Perg2005] ein Ausdruck der kritischen Ladungsträgerdichte  $n_C$  für Metall-Halbleiter-Phasenübergänge hergeleitet. Demnach erfolgt letzterer bei M-SmS, wenn  $n_C$  den Wert  $1,2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [Perg2005] unterschreitet.

### 3.2.4 Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante von S-SmS

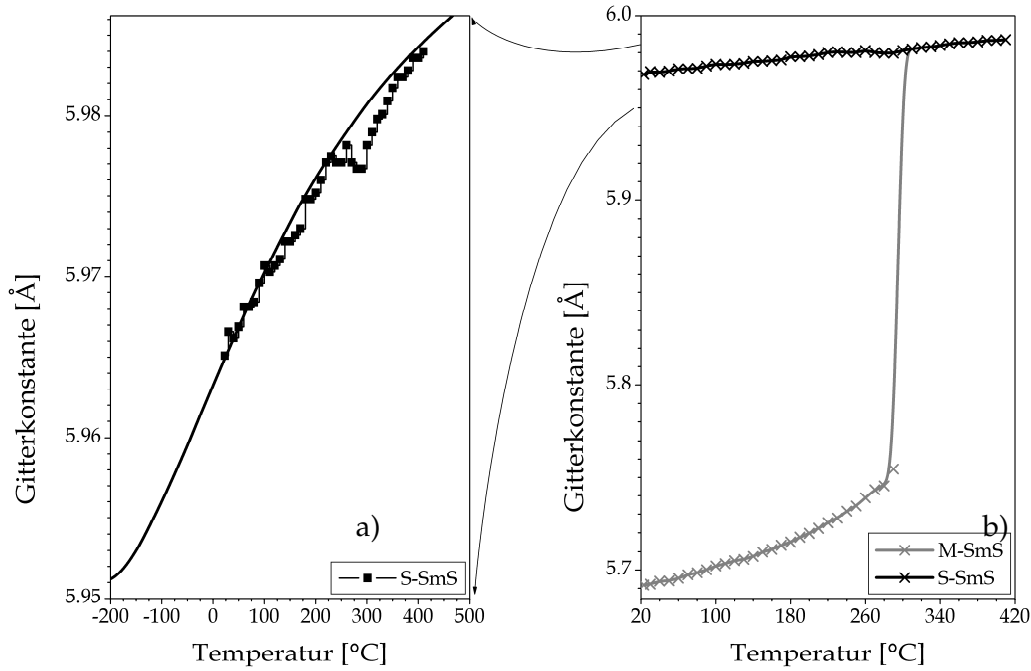
Im Falle von S-SmS kann die Gitterkonstante durch eine temperaturabhängige Besetzung des  $4f^6$ -Grundzustandes beschrieben werden [Kam2005]. Der Grundzustand ( $E_0 = 0$ ) des  $Sm^{2+}$ -Ions besitzt einem Gesamtdrehimpuls von  $J_0 = 0$  (Singulett). Die höheren Niveaus  $J_1 = 1$  (Triplet) und  $J_2 = 2$  (Quintett) liegen etwa bei  $E_1 = 415 \text{ K}$  bzw.  $E_2 = 1115 \text{ K}$  über dem Grundzustand [Kam2005]. Die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante lässt sich über

$$W_i = (2J_i + 1) \cdot e^{\frac{-E_i}{T}}, i = 0, 1, 2 \quad (3.7)$$

und

$$a = \frac{\sum_{i=0}^2 a_i \cdot W_i}{\sum_{i=0}^2 W_i}, \quad \text{mit} \quad a_i = 2 \cdot (r_i + r_s) \quad (3.8)$$

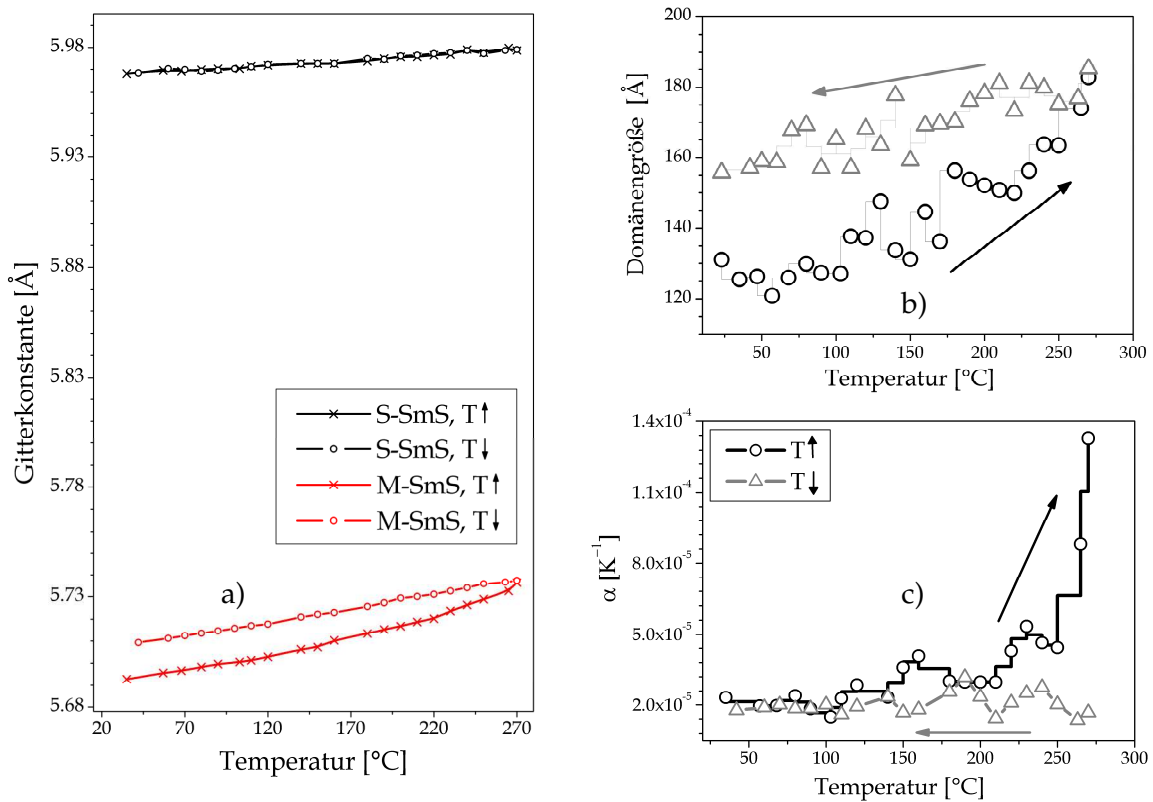
aus der Zustandssumme  $W = W_0 + W_1 + W_2$ , den  $\text{Sm}^{2+}$ -Ionenradien  $r_0 = 1,135 \text{ \AA}$ ,  $r_1 = 1,146 \text{ \AA}$  und  $r_2 = 1,18 \text{ \AA}$  [Kam2005] und dem Radius der  $\text{S}^{2-}$ -Ionen  $r_s = 1,84$  berechnen. Die durchgezogene Linie in Abbildung 14 a) zeigt, dass eine solche Beschreibung den gemessenen Verlauf (schwarze Quadrate) insgesamt gut wiedergibt.



**Abbildung 14:** a) Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante von S-SmS beim Heizen einer polierten S-SmS Probe (Schwarze Quadrate). Für  $T < 280 \text{ }^{\circ}\text{C}$  trägt im Wesentlichen das S-SmS Substrat zum Signal bei, danach vor allem die umgewandelte M-SmS Schicht. Die durchgezogene Linie zeigt den über Gleichung (3.7) und (3.8) berechneten Verlauf bei einer thermischen Besetzung der  $\text{Sm}^{2+}$  Niveaus. b) Gitterkonstanten von M-SmS (Grau) und S-SmS (Schwarz) beim Heizen einer polierten S-SmS Probe. Für  $T > 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ist M-SmS nicht mehr nachweisbar.

Bis zur kritischen Temperatur  $T_c$  (d. h. kurz vor dem Phasenübergang) tragen zur gemessenen S-SmS Kurve vor allem stark verkippte Bereiche des Substrates bei. Auffällig ist hier eine Verringerung des Anstieges mit der Temperatur bei  $T = 150 \dots 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ein ähnlicher Verlauf wurde experimentell bereits in [Kam2005] gemessen und wird dort durch thermisch induzierte  $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + e^-$  Valenzübergänge im Sm-Defektsystem erklärt. Dieser Effekt erzeugt im betreffenden Temperaturintervall starke Thermospannungen auf der Probenoberfläche [Kaz2000, Kam2001] und kann zur thermoelektrischen Energiewandlung verwendet werden

[Kam2008b]. Für  $T = 300\text{ °C}$ , also direkt nach der Phasenumwandlung, zeigt die transformierte Schicht noch eine deutlich komprimierte Gitterkonstante. Diese „Kompression“ ist auf noch vorhandene  $\text{Sm}^{3+}$  Defekte zurückzuführen. Bei weiterer Temperaturerhöhung nähert sich die Kurve (siehe Abbildung 14 a)) dem vom Modell (Gleichung (3.8)) vorhergesagten Verlauf unter kontinuierlicher Verringerung des Defektvolumens (vgl. Abbildung 13). Die starke Expansion des M-SmS Gitters (siehe Abbildung 14 b)) erfolgt aufgrund einer thermisch veränderten Besetzungswahrscheinlichkeiten der Sm-Niveaus (reversibel) und gleichzeitig durch irreversible  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$  Valenzübergänge im Defektsystem. Um zwischen beiden Effekten unterscheiden zu können, wurde die Gitterkonstante beim Heizen bis kurz vor die Umwandlungstemperatur und während des anschließenden Abkühlens (also im quasi-reversiblen Regime) gemessen. Abbildung 15 zeigt die Ergebnisse dieser Messung.



**Abbildung 15:** Gitterkonstante (a), Domänengröße (b) und thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  (c) einer polierten M-SmS Probe beim Heizen (Kreise) und Abkühlen (Dreiecke) unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$ . Nach der Abkühlung zeigt die M-SmS Schicht eine deutliche Vergrößerung der Gitterkonstante (von  $5,69\text{ Å}$  auf  $5,71\text{ Å}$ ) aufgrund irreversibler Valenzübergänge im Samarium-Defektsystem. Die Gitterkonstante von S-SmS ändert sich vollkommen reversibel.

Beim Heizen erhöht sich die Gitterkonstante von  $5,69\text{ Å}$  auf  $5,73\text{ Å}$ . Der thermische Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{a} \cdot \frac{\partial a}{\partial T} \quad (3.9)$$

steigt von  $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  auf mehr als  $100 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  nahe der kritischen Temperatur (Abbildung 15 b)). Ursache dieser anormal starken Expansion sind irreversible  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$  Valenzübergänge im Defektsystem, da auch nach der Abkühlung eine deutliche Vergrößerung der Gitterkonstante von  $5,69 \text{ \AA}$  auf  $5,71 \text{ \AA}$  festzustellen ist. Beim Abkühlen zeigt M-SmS einen nahezu konstanten Ausdehnungskoeffizienten von  $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Auch die Domänengröße vergrößert sich während der Erwärmung von  $120 \text{ \AA}$  auf  $180 \text{ \AA}$  und verringert sich beim Abkühlen nur geringfügig. Man beachte, dass sich der gleichzeitig detektierte Reflex von S-SmS (verkippte Bereiche des Substrates) beim Heizen und Abkühlen vollkommen reversibel verhält (Abbildung 15 a)).

### 3.2.5 Die Gitterkonstante von M-SmS

In diesem Abschnitt wird dargestellt, dass Absolutwert und Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante von M-SmS beim Abkühlen (d. h. im quasi-reversiblen Temperaturbereich) mit einem Modell für Valenzfluktuationen simuliert werden kann. Um die gemischte Valenz zu beschreiben, wurde ein konventionelles Fluktuationsmodell [Novik1983] für M-SmS adaptiert. Solche Fluktuationsmodelle werden häufig zur Erklärung der Mößbauer-Spektren oder der magnetischen Suszeptibilität gemischt-valenter und homogen-gemischt-valenter Verbindungen verwendet [Bau1973, Franz1980, Croft1982, Novik1983, Felner1986]. Das Verhältnis  $p(T)$  der Besetzung beider Valenzzustände  $4f^6$  und  $4f^5$  wird demnach in Form einer effektiven Boltzmann-Statistik [Novik1983]

$$p(T) = \frac{p(4f^6)}{p(4f^5)} = \frac{\sum_{i=0,1,2} \left( g_i \cdot e^{\frac{-E_i}{T_{eff}}} \right)}{\sum_{i=3,4} \left( g_i \cdot e^{\frac{-E_i}{T_{eff}}} \right) \cdot e^{\frac{-E_{exc}}{T_{eff}}}} \quad (3.10)$$

beschrieben. In Gleichung (3.10) bezeichnet  $i$  den Index des  $4f$ -Zustandes ( $i = 0, 1, 2$  für  $4f^6$ -Zustände und  $i = 3, 4$  für  $4f^5$ -Zustände),  $g_i$  deren Entartungsgrad und  $E_i$  die Energie bezüglich der Fermi-Energie. Um diesen Formalismus auf tiefe Temperaturen ausdehnen zu können, wurde über

$$T_{eff} = \sqrt{T^2 + T_{Fl}^2} \quad (3.11)$$

das Konzept einer Fluktuationstemperatur  $T_{Fl}$  eingeführt [Novik1983].  $E_{exc}$  ist hier ein Maß für

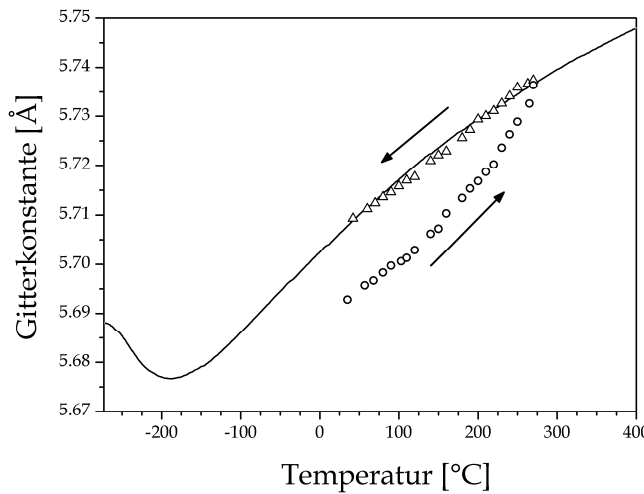
die notwendige Energie um ein Elektron vom  $4f^5$ - in den  $4f^6$ -Zustand zu bringen. Sollen Phasenübergänge beschrieben werden, so wird  $E_{exc}$  selbst stark vom Valenzzustand abhängen (z. B.  $E_{exc}(p) = E_0 \cdot (1 - \alpha p)$  [Felner1986]) und Gleichung (3.10) muss für  $p$  selbstkonsistent (d.h.  $p = f(p)$ ) gelöst werden. Im Fall des reversiblen Heizens von M-SmS sind (und bleiben) die Valenzzustände entartet (notwendig für temperaturunabhängige Valenzfluktuationen [Varma1976]) und es kann  $E_{exc} = 0$  gesetzt werden. Aus  $p(T)$  kann die Gitterkonstante über

$$a(T) = a_2 - \sigma \cdot (T) \cdot (a_2 - a_3), \text{ mit} \quad (3.12)$$

$$\sigma(T) = \frac{1}{p(T) + 1} \text{ und} \quad (3.13)$$

$$a_i = 2 \cdot (r_{s^{2-}} + r_{sm^{i+}}), (i = 2, 3) \quad (3.14)$$

berechnet werden. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abbildung 16 dargestellt (durchgezogene Linie). Da hier ausschließlich die Besetzungswahrscheinlichkeit der regulären  $Sm^{2+}$  und  $Sm^{3+}$  Niveaus berücksichtigt wird, kann beim Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen nur die Abkühlphase (Vernachlässigung der Defektausheilung) beschrieben werden. Eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten wurde für folgende Parameter erzielt:  $E_0 = 0$  K ( $g_0 = 1$ ),  $E_1 = 300$  K ( $g_1 = 3$ ),  $E_2 = 1000$  K ( $g_2 = 5$ ),  $E_3 = 60$  K ( $g_3 = 4$ ),  $E_4 = 10$  K ( $g_4 = 2$ ),  $T_{FI} = 50$  K (vgl. Abbildung 5). Hierbei sollte angemerkt werden, dass die Energien  $E_i$  von M-SmS nicht genau bekannt sind. Die hier ermittelten Werte sind jedoch konsistent mit Angaben aus der Literatur (z. B. [Tao1975], [Trav1984]). Der Absolutwert der gemischten Valenz, sowie die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante werden für M-SmS korrekt wiedergegeben. Ein negativer Expansionskoeffizient kann für M-SmS bei tiefen Temperaturen vorhergesagt werden (vgl. [Mats2004]).



**Abbildung 16:** Gitterkonstante einer polierten M-SmS Schicht beim Heizen (Kreise) und Abkühlen (Dreiecke) unterhalb  $T_C$ . Beim Heizen erhöht sich die thermische Ausdehnung (gegenüber der Abkühlphase) durch irreversible  $Sm^{3+} \rightarrow Sm^{2+}$  Valenzübergänge im Defektsystem. Absolutwert und der Temperaturverlauf der Gitterkonstante können beim Abkühlen durch ein Modell für Valenzfluktuationen beschrieben werden (durchgezogene Linie, Gleichungen (3.10)...(3.14)).



## 4 Der laserinduzierte Phasenübergang

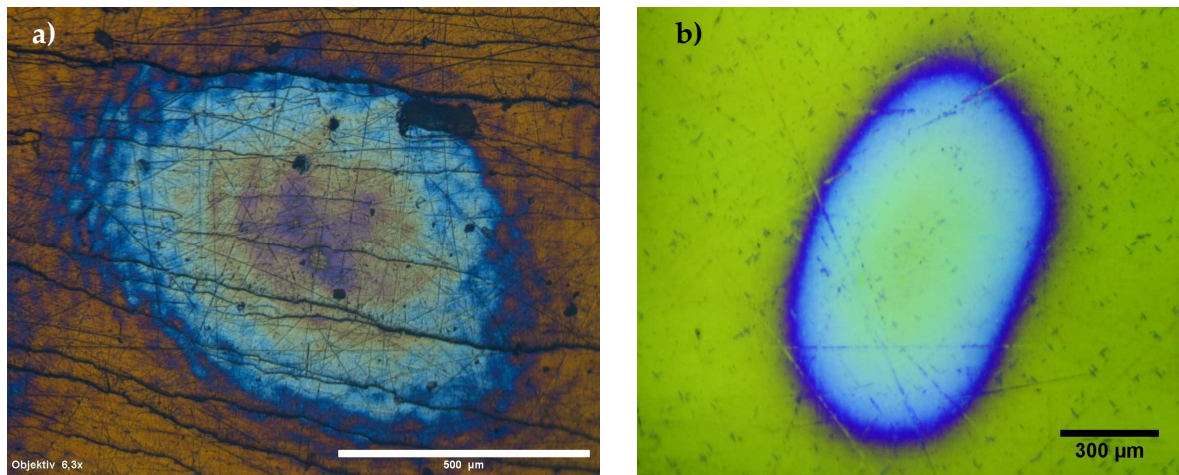
Der laserinduzierte Metall-Halbleiter-Phasenübergang von SmS wurde zuerst von Pohl ([Pohl1974, Pohl1975]) und Kaminskiĭ ([Kam1975]) beobachtet. Bei Bestrahlung polierter M-SmS Schichten mit einem gepulsten Hochleistungslaser wurde in [Pohl1975] ein irreversibler Phasenübergang bei einer Anregungsenergiedichte  $F$  von  $500 \text{ mJ/cm}^2$  (eingestrahlte Laserenergie/Fläche) induziert. Der Nachweis der Phasenumwandlung erfolgte durch Messung des optischen Reflexionsvermögens. In Analogie zum vorherigen Abschnitt kann dieser Phasenübergang durch die Erwärmung einer oberflächennahen Schicht auf  $T > T_c$  durch den thermischen Eintrag des Lasers erklärt werden. In [Kit2003] wurde der laserinduzierte Metall-Halbleiter-Phasenübergang von  $100 \dots 2000 \text{ nm}$  dünnen SmS Schichten bei Anregung mit Femtosekunden-Impulsen ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ) bei  $F = 500 \text{ mJ/cm}^2$  untersucht. Der Nachweis der Umwandlung erfolgte optisch und röntgenographisch.

In diesem Kapitel wird eine ausführliche Untersuchung des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs polierter SmS-Kristalle vorgestellt. Es erfolgt der optische und röntgenographische Nachweis der Phasenumwandlung und eine Charakterisierung des optischen Reflexionsvermögens, der Farbe, der Dicke der umgewandelten Schicht und der zur Umwandlung notwendigen Energiedichte bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 800 \text{ nm}$ . Besonderheiten bei der Anregung des Phasenübergangs mit Femtosekunden-Impulsen werden diskutiert.

### 4.1 Nachweis der Phasenumwandlung

Abbildung 17 a) zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme (Beleuchtung mit Weißlicht) einer polierten M-SmS Probe nach einmaliger Bestrahlung mit einem Femtosekunden-Laserpuls ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ , maximale Anregungsenergiedichte  $F_0 = 400 \text{ mJ/cm}^2$ ). Alle Strukturen auf der Oberfläche (Versetzungen, Korngrenzen, Polierkratzer, usw.) bleiben beim Phasenübergang erhalten. In [Kit2003] wurde bereits durch Rastertunnelmikroskopie nachgewiesen, dass der Phasenübergang auch bei hoher Anregungsenergiedichte ( $F = 500 \text{ J/cm}^2$ ) ohne Materialabtrag erfolgt (Expansion der Oberfläche um einige nm). Die Ursache der Farbänderung auf der Oberfläche ist der Metall-Halbleiter-Phasenübergang in einer oberflächennahen Schicht. Die Erklärung des Farbverlaufes im umgewandelten Bereich erfolgt in Abschnitt 4.2. Um die Oberflächenqualität der Proben für optische Messungen zu verbessern, wurden die SmS Kristalle mit in Wasser gelöstem Diamantpulver (Korngröße:  $6 \mu\text{m}$ ,  $1 \mu\text{m}$ ,  $0,25 \mu\text{m}$ ) jeweils für wenige Minuten poliert (vgl. [Zast2006]). Abbildung 17 b) zeigt eine Mikroskopaufnahme der

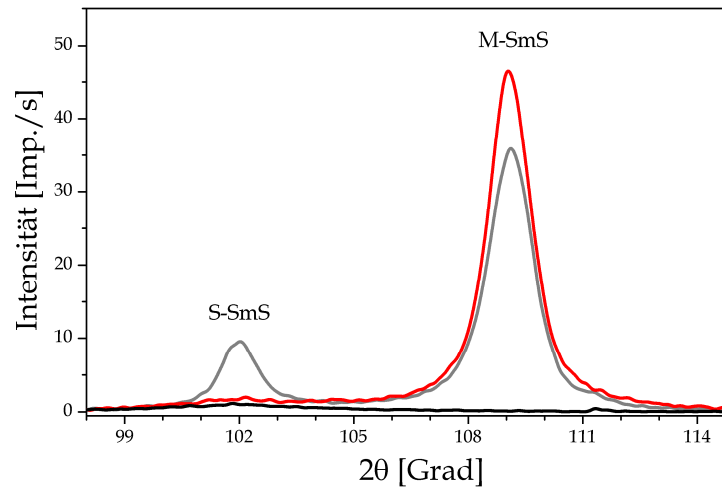
M-SmS Oberfläche nach Anwendung der beschriebenen Poliermethode und einer einmaligen Laseranregung ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ,  $F_0 = 250 \text{ mJ/cm}$ , Beleuchtung: Hg-Lampe).



**Abbildung 17:** Laserinduzierter Metall-Halbleiter-Phasenübergang von M-SmS nach Bestrahlung polierter SmS Proben mit einzelnen Femtosekunden-Impulsen ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ). a) Maximale Anregungsenergiedichte  $F_0 = 400 \text{ mJ/cm}^2$ , Beleuchtung: Weißlicht. b)  $F_0 = 250 \text{ mJ/cm}^2$ , Beleuchtung: Hg-Lampe. Bei beiden Proben wurden verschiedene Politurmethode angewendet.

Der direkte röntgenographische Nachweis einer Phasenumwandlung nach Laserbestrahlung wurde bereits in [Kam1975] oder [Kit2003] erbracht. Um hier die strukturelle Umwandlung nachzuweisen, wurde eine polierte und großflächig laserbestrahlte Probe ( $F_0 = 250 \text{ mJ/cm}^2$ ) am Röntgendiffraktometer untersucht. Abbildung 18 zeigt die gekoppelte  $\omega$ - $2\theta$  Abtastung der Probe in der Nähe der  $\{006\}$  – Reflexe ( $\text{Cu-K}\alpha$ ). Die Unterscheidung zwischen S-SmS Substrat und S-SmS Oberfläche kann aufgrund einer unterschiedlichen Orientierungsverteilung erfolgen (vgl. Abbildung 9). Bei  $2^\circ$  Verstimmung des  $\omega$ -Kreises tragen nur noch polykristalline Anteile der Schicht zum Signal bei. Die schwarze Linie in Abbildung 18 zeigt das Diffraktogramm des S-SmS Substrates bei obiger  $\omega$ -Verstimmung. Weder S-SmS noch M-SmS sind nachweisbar. Eine polierte SmS Probe zeigt bei identischer Messanordnung ausschließlich den M-SmS Reflex (rote Linie). Nach großflächiger Laserbestrahlung zeigt die gleiche Probe zusätzlich einen S-SmS Reflex und einen Intensitätsrückgang bei M-SmS. Durch kontinuierliche Variation des Verstimmungswinkels konnte im laser-transformierten Gebiet eine Orientierungsverteilung von  $3,6^\circ$  FWHM nachgewiesen werden. Daher bleibt bei der laserinduzierten Phasenumwandlung die Orientierungsverteilung der M-SmS Schicht im Wesentlichen erhalten (bzw. wird leicht erhöht). Die Reflexionskurvenbreite hat sich gegenüber der M-SmS Schicht bei der Umwandlung verringert. Auffällig ist, dass sich die Größe der kohärent streuenden Domänen (gemäß Gleichung (3.5)) von  $D \approx 150 \text{ \AA}$  (M-SmS) auf nur  $D \approx 230 \text{ \AA}$  (S-SmS) erhöht. Bei der thermischen Umwandlung wurden nach dem Phasenübergang stets mehr als

500 Å nachgewiesen (vgl. Kapitel 3). Der Unterschied ist vermutlich auf die geringe Dicke (20....50 nm) der transformierten Schicht zurückzuführen.



**Abbildung 18:** Röntgenographischer Nachweis des laserinduzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergangs an einer polierten M-SmS Probe durch  $\omega$ -2 $\theta$  Abtastung der {006}-Reflexe am Röntgendiffraktometer (Cu-K $_{\alpha}$  Strahlung, Verkippung des  $\omega$ -Kreises um 2°, siehe Text). Schwarz: S-SmS (Substrat). Rot: M-SmS (Schicht). Grau: Nach der Laserbestrahlung mit  $F_0 = 250 \text{ mJ/cm}^2$  sind S-SmS und M-SmS in der Schicht nachweisbar.

## 4.2 Optische Eigenschaften

Ziel dieses Abschnittes besteht in der Erklärung der optischen Eigenschaften des transformierten Bereichs (d. h. Reflexionsvermögen und Farbe) nach der Laseranregung von M-SmS aus der Dicke einer oberflächennahen S-SmS Schicht und den optischen Konstanten der beiden Phasen. Die frequenzabhängige dielektrische Funktion

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_1 + i \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_2 \quad (4.1)$$

bestimmt über

$$\hat{n} = \sqrt{\boldsymbol{\varepsilon}} = n + i \cdot \kappa \quad (4.2)$$

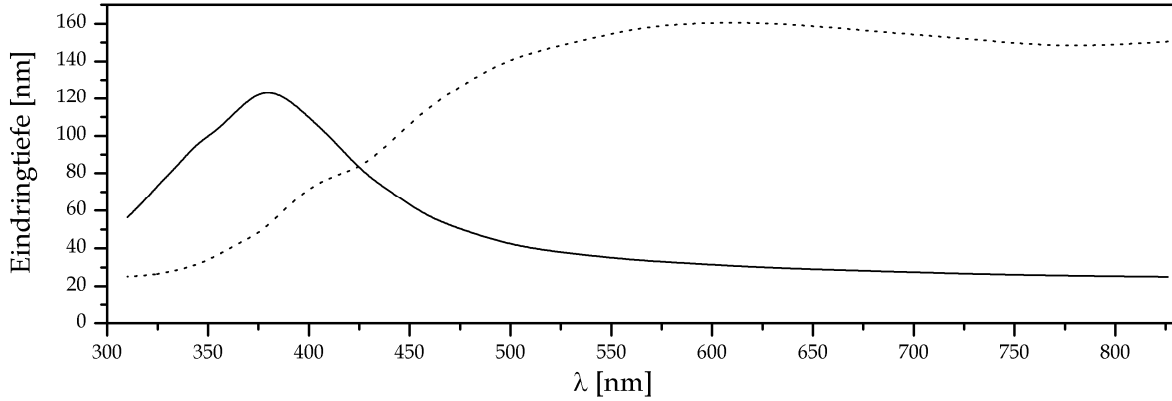
den komplexen Brechungsindex. Zunächst wurde die Eindringtiefe im sichtbaren- und nahen Infrarotbereich berechnet. In einem Medium ergibt sich die Lichtintensität  $I(z)$  in der Tiefe  $z$  aus dem Lambert-Gesetz

$$I(z) = I(z=0) \cdot e^{-\alpha \cdot z}. \quad (4.3)$$

Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  berechnet sich aus dem Brechungsindex gemäß

$$\alpha = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \kappa. \quad (4.4)$$

Der  $1/e$  Abfall von  $I/I(z=0)$  wird als Eindringtiefe  $d_0$  bezeichnet und es gilt  $d_0 = 1/\alpha$ . Abbildung 19 zeigt die Eindringtiefen von M-SmS (durchgezogene Linie) und S-SmS (Punkte) in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$ . Bei Laseranregung von M-SmS mit  $\lambda = 800$  nm folgt  $d_0 = 26$  nm. Bei  $\lambda = 400$  nm (zweite Harmonische der Laserwellenlänge) lässt sich die Eindringtiefe fast verdreifachen ( $d_0 = 110$  nm).



**Abbildung 19:** Wellenlängenabhängigkeit der Eindringtiefe  $d_0$  für M-SmS (Linie) und S-SmS (Punkte).

Da die Lichtintensität im Medium exponentiell gedämpft wird, liegt die Dicke des umgewandelten Bereiches auch im Bereich der Eindringtiefe und sollte zunächst als optisch dünn betrachtet werden. Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften der umgewandelten S-SmS Schicht müssen folglich schichtdickenabhängige Interferenzeffekte berücksichtigt werden. Zur Modellierung des vorliegenden Systems betrachten wir eine S-SmS Schicht mit variabler Dicke  $d$  auf einem M-SmS Substrat. Die Berechnung des Reflexionsvermögens  $R$  erfolgt gemäß [Stenzel]. Für p-polarisiertes Licht gilt:

$$R_p = \left| \frac{(m_{11} + m_{12} \cdot \hat{n}_m \cdot \cos(\varphi_m)) \cdot \cos(\varphi) - (m_{21} + m_{22} \cdot \hat{n}_m \cdot \cos(\varphi_m))}{(m_{11} + m_{12} \cdot \hat{n}_m \cdot \cos(\varphi_m)) \cdot \cos(\varphi) + (m_{21} + m_{22} \cdot \hat{n}_m \cdot \cos(\varphi_m))} \right|^2, \quad (4.5)$$

mit

$$m_{ij} = \begin{pmatrix} \cos(d \cdot k_0 \cdot n_s \cdot \cos(\varphi_s)) & -\frac{i}{n_s \cdot \cos(\varphi_s)} \cdot \sin(d \cdot k_0 \cdot n_s \cdot \cos(\varphi_s)) \\ -i \cdot n_s \cdot \cos(\varphi_s) \cdot \sin(d \cdot k_0 \cdot n_s \cdot \cos(\varphi_s)) & \cos(d \cdot k_0 \cdot n_s \cdot \cos(\varphi_s)) \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Für s-polarisiertes Licht gilt:

$$R_s = \frac{\left( \left( m_{11} + m_{12} \cdot \frac{\cos(\varphi_m)}{\hat{n}_m} \right) \cdot \cos(\varphi) - \left( m_{21} + m_{22} \cdot \frac{\cos(\varphi_m)}{\hat{n}_m} \right) \right)^2}{\left( \left( m_{11} + m_{12} \cdot \frac{\cos(\varphi_m)}{\hat{n}_m} \right) \cdot \cos(\varphi) + \left( m_{21} + m_{22} \cdot \frac{\cos(\varphi_m)}{\hat{n}_m} \right) \right)^2}, \text{ mit} \quad (4.7)$$

$$m_{ij} = \begin{pmatrix} \cos(d \cdot k_0 \cdot n_s \cdot \cos(\varphi_s)) & -\frac{i \cdot n_s}{\cos(\varphi_s)} \cdot \sin(d \cdot k_0 \cdot n_s \cdot \cos(\varphi_s)) \\ -i \frac{\cos(\varphi_s)}{n_s} \cdot \sin(d \cdot k_0 \cdot n_s \cdot \cos(\varphi_s)) & \cos(d \cdot k_0 \cdot n_s \cdot \cos(\varphi_s)) \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

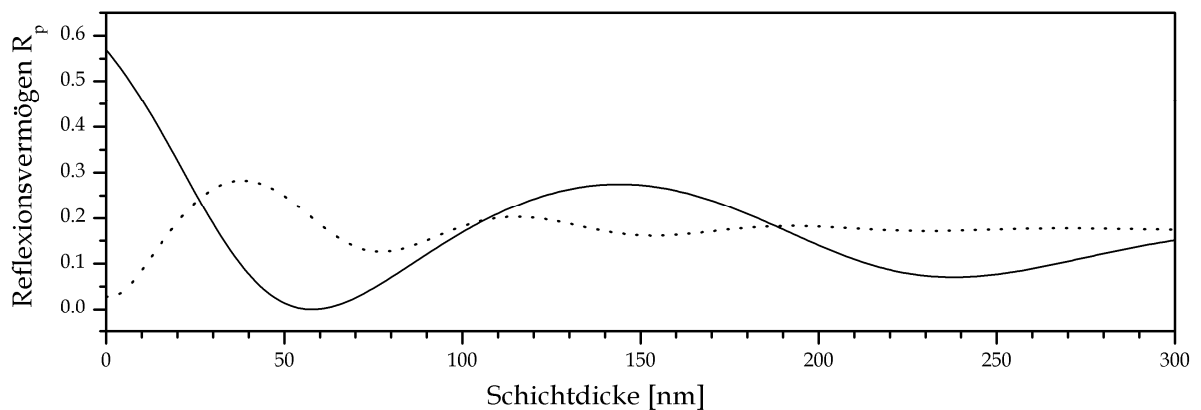
$\varphi$  bezeichnet den Einfallswinkel zur Oberflächennormalen und  $k_0 = 2\pi/\lambda$  den Wellenvektor der Strahlung. Die komplexen Größen  $\varphi_s$  und  $\varphi_m$  ergeben sich aus dem Brechungsgesetz für die Luft/S-SmS bzw. S-SmS/M-SmS Grenzfläche:

$$\frac{\sin(\varphi_s)}{\sin(\varphi)} = \frac{1}{n_s} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\sin(\varphi_m)}{\sin(\varphi_s)} = \frac{n_m}{n_s} \quad (4.9)$$

Die komplexen Brechungsindizes  $n_s$  für S-SmS und  $n_m$  für M-SmS können über

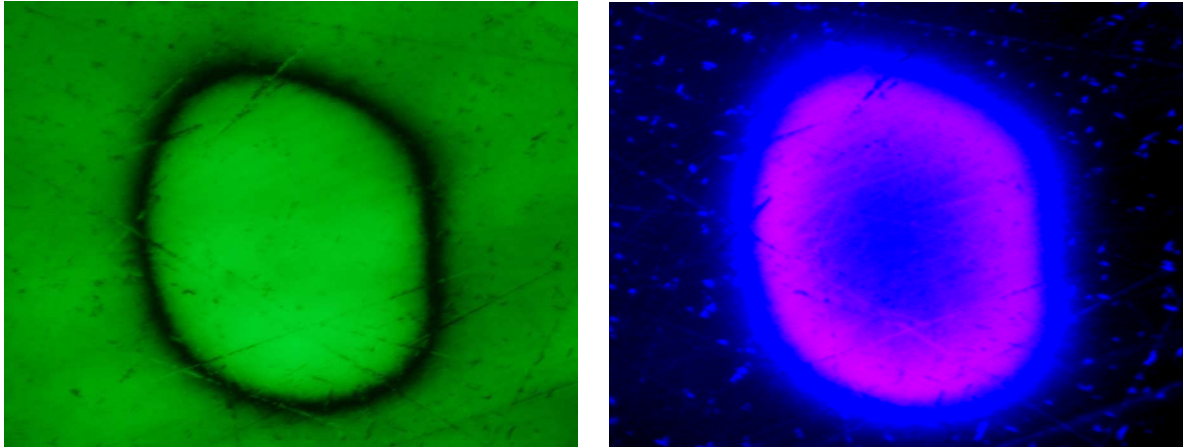
$$n_{s,m} = \sqrt{\mathcal{E}_{1s,m} + i \cdot \mathcal{E}_{2s,m}} \quad (4.10)$$

aus der jeweiligen dielektrischen Funktion [Batlogg1976] berechnet werden. Abbildung 20 zeigt das Reflexionsvermögen eines solchen S-SmS / M-SmS Schichtsystems bei senkrechtem Einfall in Abhängigkeit der Dicke  $d$ .



**Abbildung 20:** Reflexionsvermögen einer S-SmS Schicht auf einem M-SmS Substrat in Abhängigkeit der Schichtdicke für  $\lambda = 800\text{nm}$  (durchgezogene Line) und  $\lambda = 400\text{ nm}$  (Striche) (p-Polarisation,  $\varphi = 0^\circ$ ).

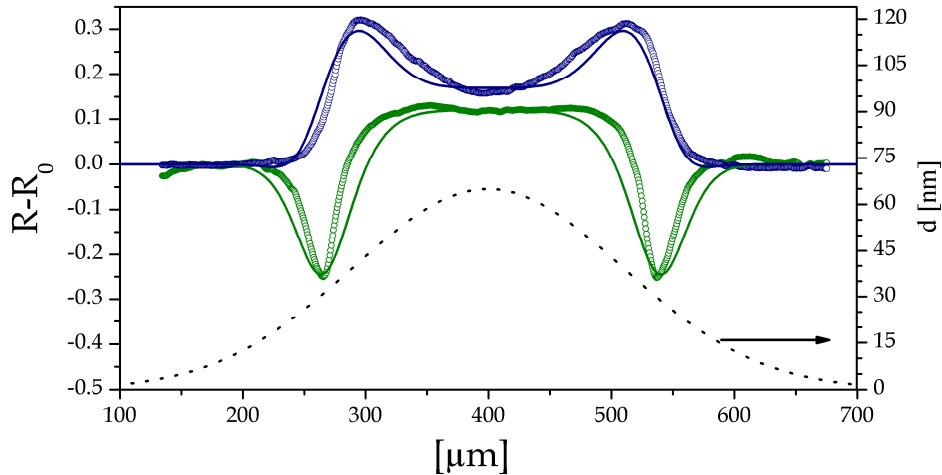
Für  $\lambda = 800$  nm (durchgezogene Linie) fällt  $R_p$  von 0,6 nahezu linear bis auf  $R \approx 0$  (bei  $d = 55$  nm) ab. Mit wachsender Schichtdicke ergeben sich periodische Maxima und Minima, die sich für  $d \rightarrow \infty$  dem Reflexionsvermögen von S-SmS bei  $\lambda = 800$  nm (15 %) annähern. Für  $\lambda = 400$  nm (Punkte) steigt das Reflexionsvermögen von 3 % kontinuierlich auf maximal 27 % ( $d = 40$  nm) an. Für  $d \rightarrow \infty$  wird der Wert von S-SmS bei  $\lambda = 400$  nm (20 %) erreicht. Die Positionen der Maxima und Minima sind charakteristisch für die jeweilige Dicke der umgewandelten Schicht.



**Abbildung 21:** Laserinduzierte S-SmS Schicht auf M-SmS unter einem Auflichtmikroskop mit monochromatischer Beleuchtung (links:  $\lambda = 546$  nm, rechts:  $\lambda = 404$  nm). Die Anregung von M-SmS erfolgte mit einem Femtosekunden-Laserimpuls ( $\lambda = 800$  nm,  $F_0 = 250$  mJ/cm<sup>2</sup>).

Abbildung 21 zeigt diesen Effekt an einer M-SmS Schicht, welche mit einem Femtosekunden-Laserimpuls ( $\lambda = 800$  nm,  $F_0 = 250$  mJ/cm<sup>2</sup>) einmalig angeregt wurde. Die Aufnahmen erfolgten mit einem Auflichtmikroskop bei monochromatischer Beleuchtung. Der dunkle Ring im linken Bild ( $\lambda = 546$  nm) zeigt die Position des ersten Minimums, welches nach Gleichungen (4.5) ein Gebiet mit konstanter Schichtdicke von  $d \approx 30$  nm anzeigt (Newton'sche Ringe). Der helle Ring im rechten Bild ( $\lambda = 404$  nm) steht für das erste Maximum (vgl. Abbildung 20, Punkte) und zeigt ein Gebiet mit  $d \approx 40$  nm. Aufgrund der zum Zentrum hin ansteigenden Energiedichte des anregenden Lasers (Gaußprofil), kann der radiale Verlauf des Reflexionsvermögens mit einer kontinuierlichen Erhöhung der Schichtdicke zum Zentrum hin erklärt werden. In Abbildung 22 wurde eine Gaußförmige Schichtdickenverteilung (gepunktete Linie) mit maximaler Dicke  $d_{max} = 65$  nm angenommen, und die aus Gleichung (4.5) resultierende Änderung des Reflexionsvermögens  $R(d) - R_0$  berechnet (blaue Linie:  $\lambda = 404$  nm, grüne Linie:  $\lambda = 546$  nm). Zum Vergleich mit den experimentellen Daten wurden horizontale Profile (Kreise) der Bilder aus Abbildung 21 hinzugefügt. Der experimentell ermittelte Verlauf des Reflexionsvermögens wird konsistent für beide Wellenlängen (blau = 404 nm, grün = 546 nm)

reproduziert und die räumliche Verschiebung der Extrema wird gut wiedergegeben.

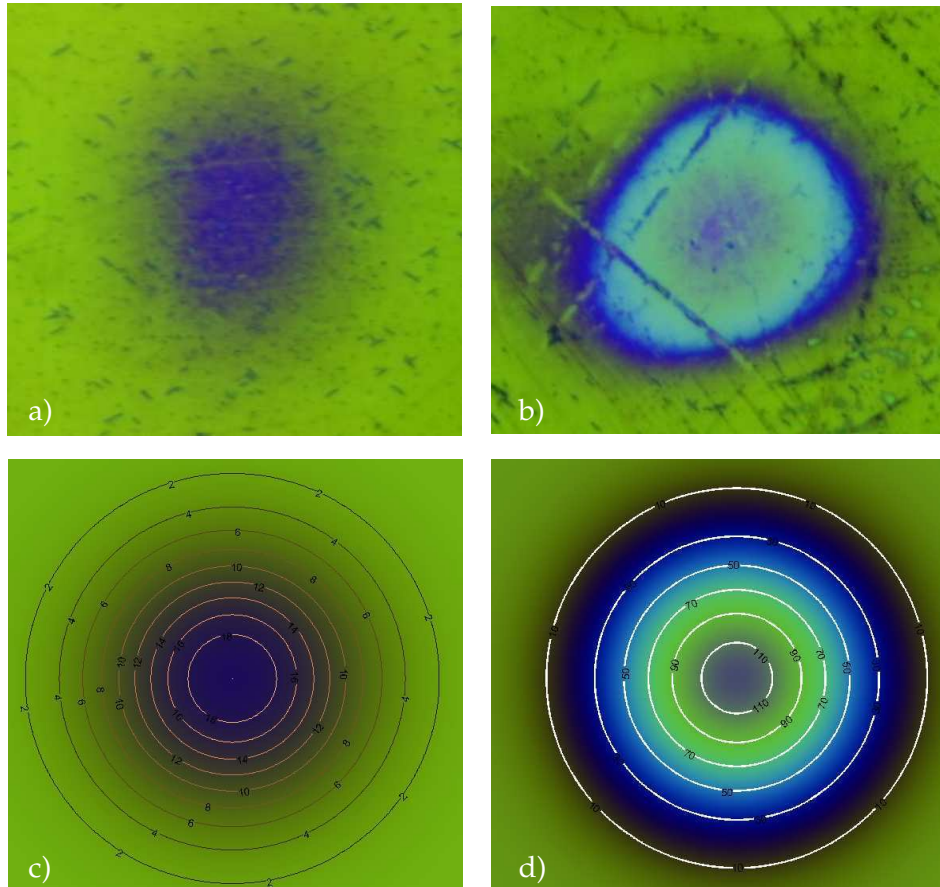


**Abbildung 22:** Simulation des Reflexionsvermögens einer S-SmS Schicht auf einem M-SmS Substrat (durchgezogene Linie, grün:  $\lambda = 546$  nm, blau:  $\lambda = 404$  nm) unter Annahme einer Gaußschen Schichtdickenverteilung mit  $d = 0 \dots 65$  nm (Punkte). Zum Vergleich mit den experimentellen Daten wurden horizontale Profile (Kreise) von Abbildung 21 hinzugefügt.

Aufgrund der in Abbildung 21 dargestellten Dünnschicht-Interferenzen zeigen die Proben bei polychromatischer Beleuchtung interessante Farbeffekte (vgl. Ölfleck auf nasser Straße). Zur Darstellung dieses Effekts zeigen die Abbildungen 23 a) und b) Mikroskopaufnahmen einmalig laserbestrahlter M-SmS Proben bei Beleuchtung mit einer Hg-Lampe. Die Bilder unterscheiden bezüglich der maximalen Anregungsenergiegedichte (links:  $F_0 \approx 50$  mJ/cm<sup>2</sup>, rechts:  $F_0 \approx 100$  mJ/cm<sup>2</sup>) und der Wellenlänge des Anregungslasers (links:  $\lambda = 800$  nm, rechts:  $\lambda = 400$  nm). Abbildung 23 c) und d) zeigt eine Simulation dieser Mikroskopaufnahmen durch Berechnung des Reflexionsvermögens (Gleichung (4.5)) einer zweidimensionalen Gaußschen Schichtdickenverteilung mit maximaler Schichtdicke  $d_{max} = 20$  nm bzw. 130 nm. Die Farbdarstellung wurde durch eine Berechnung des Reflexionsvermögens bei drei verschiedenen Wellenlängen (620 nm (rot), 546 nm (grün) und 413 nm (blau)) der Hg-Lampe realisiert. Aus der Farbe des umgewandelten Bereiches lässt sich bei polychromatischer Beleuchtung recht einfach die Dicke  $d$  der umgewandelten Schicht vorhersagen (violett ( $d = 10 \dots 30$  nm), blau ( $d = 30 \dots 55$  nm), gelb ( $d = 55 \dots 100$  nm) und rot ( $d > 100$  nm)). Bei  $\lambda = 800$  nm und niedriger Energiegedichte ( $F_0 = 30 \dots 50$  mJ/cm<sup>2</sup>) lassen sich sehr dünne Schichten ( $d < 20$  nm) erzeugen und nachweisen (Abbildung 23 a) und c)). Bei Anregung mit  $\lambda = 400$  nm wird aufgrund der großen Eindringtiefe stets eine tiefere Schicht umgewandelt (vgl. Abbildung 23 b) und d)). Im Ergebnis kann festgestellt werden, dass sich mit dem Modell einer dünnen S-SmS Schicht auf M-SmS Substrat (Gleichungen (4.5)...(4.10)) das Reflexionsvermögen und der Farbeindruck der



umgewandelten Proben überzeugend modellieren lassen.

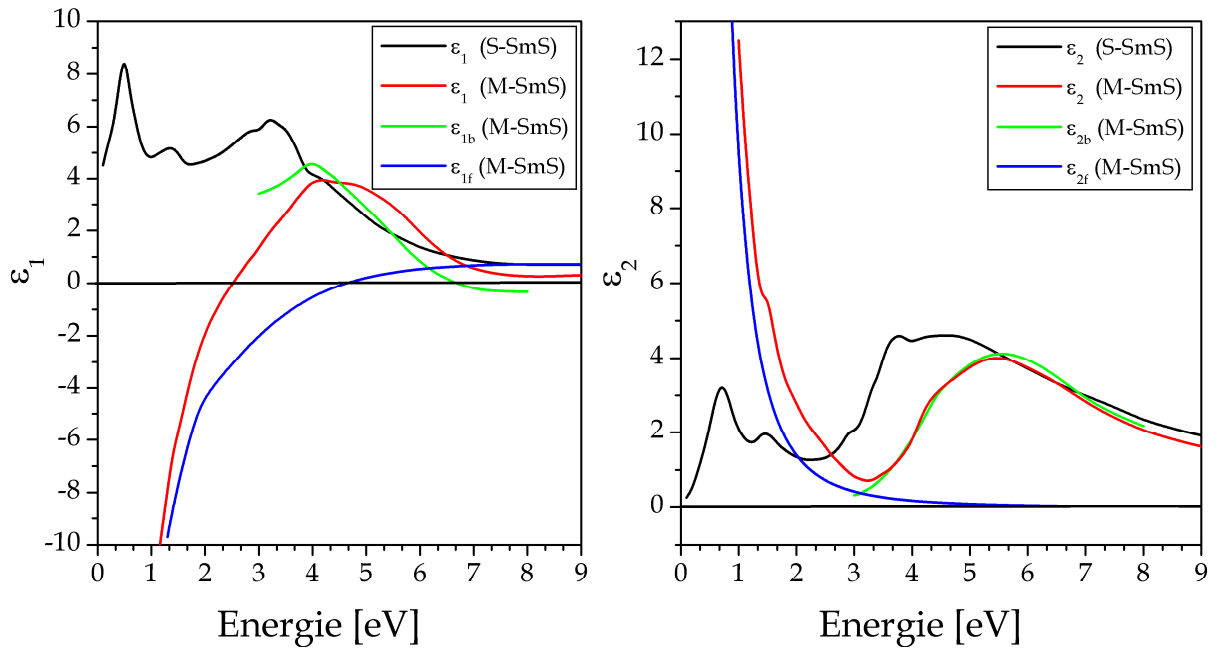


**Abbildung 23:** a) bzw. b) Mikroskopische Aufnahmen einer S-SmS Schicht, die durch Bestrahlung von M-SmS mit einem Femtosekunden-Laserimpuls erzeugt wurde (a)  $F_0 = 50 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $\lambda = 800 \text{ nm}$ ; b)  $F_0 = 100 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $\lambda = 400 \text{ nm}$ ). c) bzw. d) Simulation des Farbverlaufes der obigen Bilder durch Berechnung des Reflexionsvermögens (Gleichung (4.5)) einer Gaußförmigen Schichtdickenverteilung mit maximaler Schichtdicke von  $d_{\text{max}} = 20 \text{ nm}$  bzw.  $130 \text{ nm}$  bei drei verschiedenen Wellenlängen ( $620 \text{ nm}$  (rot),  $546 \text{ nm}$  (grün) und  $413 \text{ nm}$  (blau)). Die Kreise bezeichnen Linien konstanter Schichtdicke in Nanometern.

### 4.3 Dielektrische Funktion

Dieser Abschnitt zeigt die dielektrischen Funktion  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i \cdot \varepsilon_2$  von S-SmS und M-SmS und beschreibt die Änderung der Reflexionsvermögens infolge des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs bei  $\lambda = 800 \text{ nm}$  und  $\lambda = 400 \text{ nm}$  infolge einer Änderung der Ladungsträgerdichte. In Abbildung 24 ist der Verlauf von  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  nach [Batlogg1976] für M-SmS (rote Linien) und S-SmS (schwarze Linien) im Bereich von  $0,1 \dots 9,0 \text{ eV}$  dargestellt.





**Abbildung 24:** Dielektrische Funktion  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i \cdot \varepsilon_2$  von M-SmS (rote Linien) und S-SmS (schwarze Linien) in Abhängigkeit der Photonenenergie. Für M-SmS können nach [Batlogg1976] die Beiträge gebundener  $\varepsilon_b$  (grüne Linien) und freier Elektronen  $\varepsilon_f$  (blaue Linien) im Energiebereich 3...10 eV getrennt dargestellt werden.

Mit wachsender Energie erhöht sich  $\varepsilon_1$  von M-SmS, beginnend bei negativen Werten, kontinuierlich. Der Nulldurchgang von  $\varepsilon_1$  liegt bei etwa 2,45 eV ( $\lambda = 500$  nm) und der positive Anstieg zeigt eine longitudinale Anregungsmode an [Batlogg1976]. Der Imaginärteil  $\varepsilon_2$  startet mit großen positiven Werten, verringert sich kontinuierlich bis zu einem Minimum bei 3,1 eV ( $\lambda = 400$  nm) und steigt danach wieder an. Das Minimum von  $\varepsilon_2$  zeigt den Beginn der S  $3p^6 \rightarrow$  Sm 5d Interband-Anregungen. Die dielektrische Funktion von S-SmS zeigt eine Reihe von  $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d$  (z. B. bei 0,6 eV, 1,5 eV, 2,9 eV, 3,5 eV,...) und S  $3p^6 \rightarrow$  Sm 5d Übergängen (bei 4,8 eV und 7 eV), welche durch die Aufspaltung des d-Bandes von 2,36 eV immer doppelt auftreten. Die Plasmaresonanz der freien Elektronen ( $\omega_{pf} = 4,6$  eV) wird hier durch die dielektrische Funktion der Interbandübergänge  $\varepsilon_b$  abgeschirmt und in Richtung niedrigerer Energien ( $\omega_p = 2,5$  eV) verschoben [Batlogg1976]. Diese gekoppelte Resonanz ist für die scharfe Kante im optischen Reflexionsvermögen und die goldene Farbe von M-SmS verantwortlich. Da sich beim Phasenübergang die Ladungsträgerdichte von  $n = 2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  bis auf  $n = 1,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  verringert, wird im Folgenden der Effekt von fallender (bzw. steigender) Ladungsträgerdichte auf das Reflexionsvermögen berechnet. Für S-SmS kann der Effekt einer steigenden Ladungsträgerdichte abgeschätzt werden, indem die dielektrische Funktion des modifizierten Materials  $\varepsilon$  als Summe der dielektrischen Funktion  $\varepsilon_s$  von S-SmS und einem Drude-Beitrag freier

Elektronen behandelt wird [vgl. Sok2000]. Die dielektrische Funktion lässt sich in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte über

$$\varepsilon = \varepsilon_s - \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \cdot \frac{1}{1 + i \cdot \frac{1}{\omega \cdot \tau}}, \quad \omega_p = \sqrt{\frac{n \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m^*}} \quad (4.11)$$

berechnen. Hierin stehen  $e$  für die Elementarladung,  $\varepsilon_0$  für die elektrische Feldkonstante,  $m^* = 1,3 \cdot m$  ( $m$  = Elektronenmasse) für die effektive Masse [Batlogg1976] und  $\tau = 1,3 \cdot 10^{-15}$  s für die mittlere Stoßzeit. Letztere wurde hier durch eine Anpassung zwischen  $\varepsilon_M$  und Gleichung (4.11) ermittelt und als konstanter Parameter angenommen. Wird  $n$  bis auf  $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  erhöht (M-SmS), so ergeben sich bei kleinen Photonenenergien ( $E \leq 1,5 \text{ eV}$ ) nahezu automatisch die optischen Eigenschaften von M-SmS, da  $\varepsilon$  dort von dem Drude-Beitrag dominiert wird.

Soll das Reflexionsvermögen bei  $\lambda = 400 \text{ nm}$  bestimmt werden, so führt die Änderung von  $n$  nicht automatisch zur halbleitenden Phase, da sich beim Phasenübergang die dielektrische Funktion der Interband-Übergänge stark verschiebt (vgl. Abbildung 24). Da in [Batlogg1976] die Beiträge gebundener Elektronen  $\varepsilon_b$  (grüne Linien in Abbildung 24) und freier Elektronen  $\varepsilon_f$  (blaue Linien in Abbildung 24) zur dielektrischen Funktion ( $\varepsilon = \varepsilon_f + \varepsilon_b$ ) bestimmt wurden, kann die Änderung des Reflexionsvermögens beim Metall-Halbleiter-Phasenübergang infolge einer fallenden Ladungsträgerdichte (Valenzübergänge), also bei Variation des Beitrags der freien Elektronen  $\varepsilon_f$ , über

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_b(\omega) + \varepsilon_f(\omega) = \varepsilon_b(\omega) + 1 - \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \cdot \frac{1}{1 + i \cdot \frac{1}{\omega \cdot \tau}}, \quad \omega_p = \sqrt{\frac{n \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m^*}} \quad (4.12)$$

abgeschätzt werden. Die Berechnung des Reflexionsvermögens eines S-SmS/M-SmS Schichtsystems bei Variation der Ladungsträgerdichte wird in den Abschnitten 5.2.1 und 5.5.1 dargestellt.

#### 4.4 Die Schwelle der Anregungsenergiedichte

Im diesem Abschnitt wird die Energiedichteabhängigkeit der Anregung des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von M-SmS mit Femtosekunden-Laserimpulsen ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ) untersucht. Da zur Anregung des Phasenübergangs (1. Ordnung) mindestens eine spezifische Wärme  $\Delta Q$  (Energie/Volumen) zugeführt werden muss, ist die Existenz einer Schwelle der Anregungsenergiedichte typisch. Gesucht wird zunächst eine Schwellenergiedichte  $F_{th}$  = eingestrahlte Energie/Fläche die notwendig ist den Phasenübergang auszulösen. Die Berechnung einer

absorbierten Energiedichte  $F'_{th} = (1 - R) \cdot F_{th}$  erfolgt aus dem Reflexionsvermögen  $R$  und die Bestimmung der notwendigen spezifischen Wärme  $\Delta Q = F'_{th}/d$  ist unter Annahme der Dicke der transformierten Schicht  $d$  möglich. Die experimentelle Bestimmung von  $F_{th}$  erfolgte durch Vermessung der umgewandelten Fläche  $A$  in Abhängigkeit der Laserpulsenergie  $E_0$ . Der Formalismus einer solchen Bestimmung wurde in [Liu1982] beschrieben. Die radiale Energiedichteverteilung  $F(r)$  eines Gaußschen Strahlprofils lässt sich durch

$$F(r) = F_0 \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{\rho^2}\right) \quad (4.13)$$

beschreiben.  $F_0$  ist die maximale Energiedichte bei  $r = 0$ , und  $\rho$  definiert den Radius des Laserstrahls. Besitzt der untersuchte Prozess eine Schwelle  $F_{th}$ , so gilt wegen

$$F_{th}(r) = F_0 \cdot \exp\left(-\frac{r_{th}^2}{\rho^2}\right) \quad (4.14)$$

die Beziehung

$$r_{th}^2 = \rho^2 \cdot (\ln(F_0) - \ln(F_{th})). \quad (4.15)$$

Aus der umgewandelten Fläche  $A = \pi r_{th}^2$  und der maximalen Energiedichte  $F_0$  ergeben sich  $\rho$  und  $F_{th}$  in einfacher Weise. Da  $F_0$  bei konstantem Strahlradius linear mit der Laserpulsenergie  $E_0$  skaliert, lässt sich über

$$r_{th}^2 = \rho^2 \cdot (\ln(E_0) - \ln(E_{th})) \quad (4.16)$$

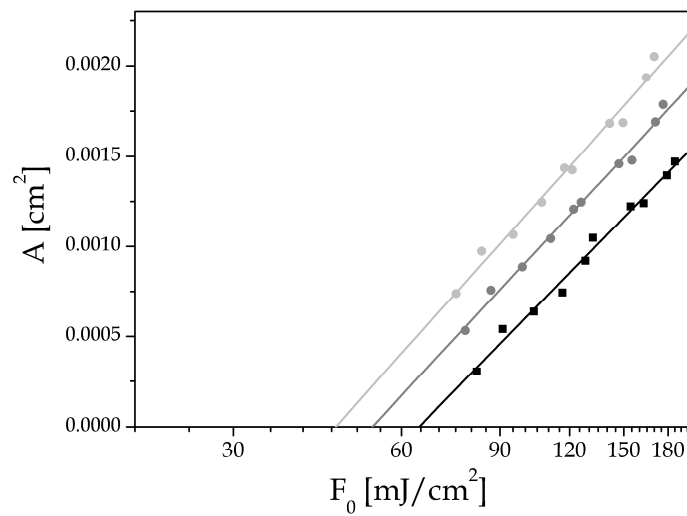
der Strahlradius  $\rho$  aus dem Anstieg von der Fläche  $A$  bei einer Darstellung von  $A$  über  $\ln(E_0)$  bestimmen. Der Zusammenhang zwischen  $F_0$  und  $E_0$  ist über

$$F_0 = \frac{E_0}{\pi \cdot \rho^2} \quad (4.17)$$

gegeben. Folglich können  $F_{th}$  und  $\rho$  aus der Messung von  $A$  und  $E_0$  berechnet werden. Da sich das optische Reflexionsvermögen des betrachteten S-SmS/M-SmS Dünnschichtsystems bei  $\lambda = 800$  nm und für  $d < 50$  nm monoton mit wachsender Schichtdicke  $d$  verringert, hängt  $F$  selbst von  $d$  ab. Durch die Definition eines „kritischen“ Änderung des Reflexionsvermögens (z. B.  $R_d/R_0 = 0,5$ ) erfolgt die Bestimmung der Schwellenergiedichte für eine bestimmte Umwandlungsdicke  $d$ . Wird die Definition der kritischen Reflexionsvermögens kontinuierlich erhöht (z. B.  $R_d/R_0 = 0,5 \dots 1$ ), so kann eine absolute Schwelle  $F_{th}$  für den Phasenübergang

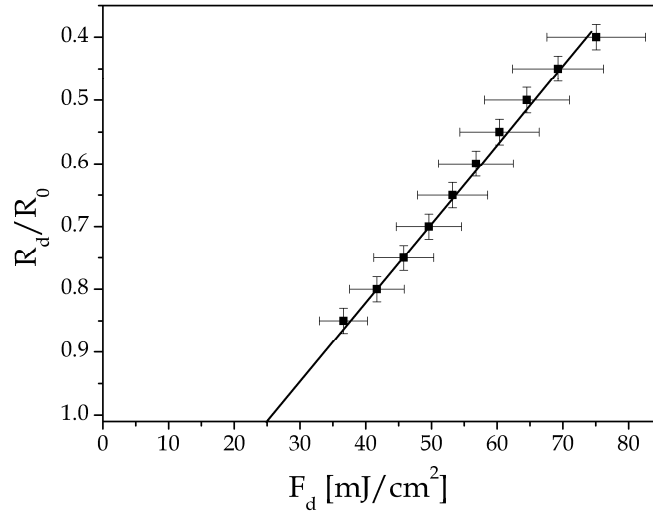
ermittelt werden (d. h.  $d \rightarrow 0$ ).

Die experimentelle Umsetzung dieser Methode erfolgte durch Bestrahlung einer polierten M-SmS Probe mit jeweils einem Laserpuls ( $\lambda = 800$  nm,  $\tau = 70$  fs). Die Pulsenergie konnte über eine  $\lambda/2$ -Platte und zwei Dünnschichtpolarisatoren kontinuierlich und ohne Beeinflussung des Strahlprofils variiert werden. Die Vermessung des umgewandelten Bereichs erfolgte mikroskopisch, ebenfalls bei  $\lambda = 800$  nm. Abbildung 25 zeigt eine halblogarithmische Darstellung der umgewandelten Fläche  $A$  in Abhängigkeit von  $F_0$ .  $A$  ist über das Unterschreiten des kritischen Reflexionsvermögens  $R_d/R_0$  definiert. Bei vorgegebenem  $R_d/R_0$  liefert der Schnittpunkt von  $A$  mit der Abszisse die jeweilige Schwellenergiedichte  $F_d$ . Bei Verkleinerung von  $R_d/R_0$  ( $R_d/R_0 = 0,5$  (schwarz),  $0,65$  (grau),  $0,75$  (hellgrau)) verringert sich ebenfalls  $F_d$ .



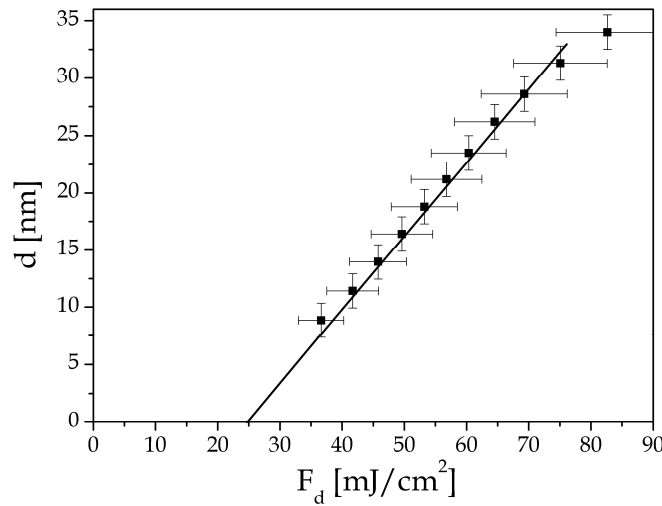
**Abbildung 25:** Energiedichteabhängigkeit der umgewandelten Fläche  $A$  beim laserinduzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergang von M-SmS (Anregung bei  $\lambda = 800$  nm und  $\tau = 70$  fs). Die Fläche  $A$  ist über das Unterschreiten einer definierten Änderung des Reflexionsvermögens (z. B.  $R_d/R_0 = 0,5$  (schwarz),  $0,65$  (grau),  $0,75$  (hellgrau)) gegeben. Der Schnittpunkt mit der Abszisse zeigt die Existenz einer Schwelle und liefert die jeweils notwendige Energiedichte  $F_d$ .

Abbildung 26 zeigt, dass sich  $F_d$  bei kontinuierlicher Verkleinerung von  $R_d/R_0$  nahezu linear verringert. Dieses Verhalten bestätigt die vermutete Schichtdickenabhängigkeit des Reflexionsvermögens und zeigt auch das Vorhandensein einer unteren Schwelle der zur Anregung des Phasenübergangs notwendigen Energiedichte.



**Abbildung 26:** Abhängigkeit der Änderung des Reflexionsvermögens  $R_d/R_0$  beim laserinduzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergang von M-SmS von der notwendigen Anregungsenergiedichte  $F_d$  (Anregung und Abfrage bei  $\lambda = 800$  nm,  $\tau = 70$  fs).

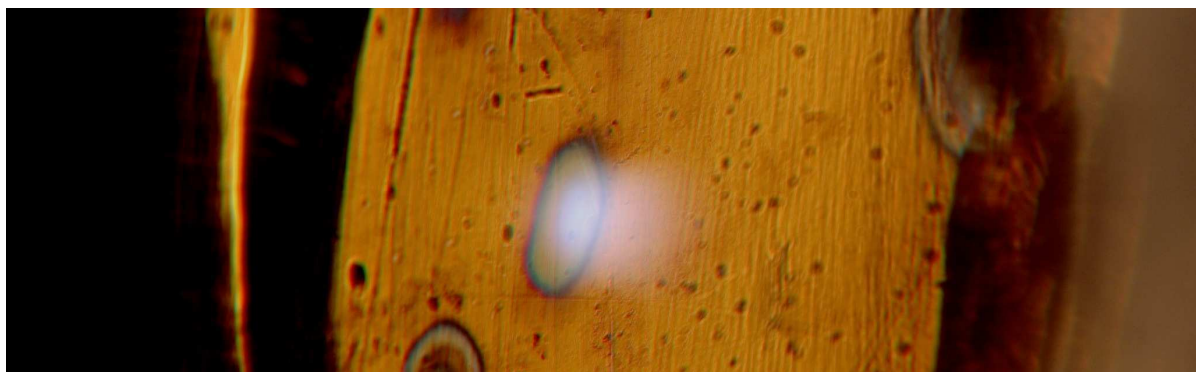
Unter Verwendung der in Abschnitt 4.2 (Abbildung 22) berechneten Schichtdickenabhängigkeit von  $R/R_0$  lässt sich  $F_d$  letztlich auch in Abhängigkeit von  $d$  selbst darstellen (Abbildung 27). Wird diese Kurve auf  $d = 0$  extrapoliert, kann eine absolute Schwelle zur Anregung des Phasenübergangs von  $F_{th} = (25 \pm 5) \text{ mJ/cm}^2$  bei  $\lambda = 800$  nm angegeben werden. Die Korrektur bezüglich der absorbierten Energiedichte liefert  $F'_{th} = (10 \pm 3) \text{ mJ/cm}^2$ . Die zur Metall-Halbleiter-Umwandlung notwendige spezifischen Wärme  $\Delta Q$  liegt bei etwa  $(10 \pm 5) \text{ J/mm}^3$ .



**Abbildung 27:** Berechnete Dicke  $d$  der laserinduzierten S-SmS Schicht in Abhängigkeit der jeweils notwendigen Anregungsenergiedichte  $F_d$  (Anregung bei  $\lambda = 800$  nm). Die Schwellenergiedichte  $F_{th}$  zur Anregung des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs beträgt  $(25 \pm 5) \text{ mJ/cm}^2$ .

## 4.5 Femtosekunden Anregung - Blitz und Knall

In diesem Abschnitt soll ein bisher in der Literatur noch nicht beschriebener Aspekt der Phasenumwandlung erwähnt werden. Bei Anregung und Umwandlung polierter M-SmS Proben mit Femtosekunden-Impulsen ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ) wurde stets ein weißes Aufblitzen der Probe, verbunden mit einem hörbaren „Knall“, ähnlich einer elektrischen Funkenentladung, festgestellt. Dieses Verhalten tritt ausschließlich bei der Anregung von M-SmS auf, solange bis die Schicht komplett zu S-SmS transformiert ist. Bei Beleuchtung anderer Proben (S-SmS, Cu, Ti, Ge oder Si) tritt dieser Effekt nicht auf. Auch bei Anregung des Phasenübergangs mit Hochleistungslasern wurde ein solches Verhalten nicht beobachtet<sup>13</sup>. Um den hier beschriebenen Effekt zu untersuchen, wurde auf Anregung von Prof. Kaminskiĭ versucht ein Stromfluss zwischen der elektrisch kontaktierten M-SmS Oberfläche und einem in  $50 \mu\text{m}$  Abstand befindlichem Goldgitter zu messen. Bei einmaliger Bestrahlung ( $E_0 = 400 \mu\text{J}$ ,  $F_0 = 250 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ) wurde ein kurzer Stromimpuls mit einem Maximalausschlag von  $I = 100 \text{ nA}$  nachgewiesen. Folglich findet vor der Probe entweder eine Ionisation der Luft statt oder es verlassen geladene Teilchen die Probenoberfläche. Um das weiße Leuchten der Probe zu dokumentieren, zeigt Abbildung 28 die M-SmS Probe während der Laseranregung mit  $\lambda = 800 \text{ nm}$  und bei  $F_0 = 400 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ , wobei die Oberfläche unter einem Winkel von  $45^\circ$  mit einer Digitalkamera fotografiert wurde (IR-Sperrfilter, Belichtungszeit: 1s).



**Abbildung 28:** Emission von Weißlicht (Blitz) bei Anregung von M-SmS mit einem infraroten Femtosekunden-Laserpuls ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ,  $F = 400 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ , Bildhöhe:  $2 \text{ mm}$ ).

Der Laserpuls wird in Abbildung 28 von rechts eingestrahlt. Die Weißlichtemission erfolgt vom Zentrum des angeregten Gebietes ausgehend senkrecht zur Probenoberfläche in einem ausgedehnten Gebiet ( $> 1 \text{ mm}$ ) **vor** der Probe. Eine mögliche Ursache dieses ungewöhnlichen Effekts wird in Abschnitt 5.5.1 diskutiert. Hierbei sollte angemerkt werden, dass der Materie-

zustand von M-SmS aufgrund der starken elektronischen Korrelation und der Entartung der Valenzzustände bei einer Femtosekunden-Anregung vollkommen neuartige Eigenschaften aufweisen kann. Im nächsten Abschnitt werden einige Aspekte der nichtthermischen Anregung von Festkörpern dargestellt.

#### 4.6 Elektron- und Gittertemperatur - Zweitemperaturmodell

Eine optische Anregung mit Femtosekunden-Impulsen erzeugt generell zunächst eine nichtthermische („rechteckige“) Verteilung von Elektron-Loch-Paaren nahe der Fermi-Energie [Hohl1998]. Die sich anschließende Thermalisierung, Abkühlung, Diffusion oder Rekombination der Ladungsträger kann aufgrund unterschiedlicher Zeitskalen abgegrenzt werden. Direkt nach der Anregung thermalisiert die nichtthermische Verteilung der Elektron-Loch-Paare durch inelastische Elektron-Elektron-Stöße. Die Stoßfrequenz liegt typischerweise bei  $10^{15} \dots 10^{14}$  Hz [Hohl1998]. Diese Thermalisierung führt zu einer heißen Fermi-Verteilung der Elektronen mit einer Temperatur  $T_E \gg T_G$  ( $T_G$  = Gittertemperatur). Das Gitter der Ionen ist zu diesem Zeitpunkt noch „kalt“ und beide Systeme stehen im extremen thermischen Ungleichgewicht. Ein Energietransfer vom Elektronengas zum Gitter ist über Elektron-Phonon-Streuung gegeben und es entsteht ein lokales thermisches Gleichgewicht zwischen beiden Systemen auf einer Zeitskala von Pikosekunden. In der Probe existieren zu diesem Zeitpunkt jedoch starke Temperaturgradienten. Das Zusammenspiel von Elektronendiffusion, Elektron-Phonon-Wechselwirkung und Phonon-Phonon-Wechselwirkung führt zur Ausbildung des konventionellen Energietransportes durch thermische Diffusion [Hohl1998]. Die Gittertemperatur verringert sich dadurch auf einer Zeitskala von Nano- bis Millisekunden zurück bis auf den Ausgangswert. Im Falle eines nichtthermischen Anregungsprozesses, kann die zeitliche Entwicklung von  $T_E$  und  $T_G$  durch das von Anisimov *et al.* [Ani1974] entwickelte Zweitemperaturmodell<sup>14</sup> (TTM) beschrieben werden. Elektronengas und Gitter werden dabei als zwei unterscheidbare Systeme angesehen. Die Temperatur beider Systeme ist durch eine Wärmeleitungsgleichung, unter der Annahme eines individuellen und lokalen thermischen Gleichgewichts [Hohl1998], gegeben. Beide Systeme sind durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung verbunden und zwei gekoppelte Differentialgleichungen

---

<sup>13</sup> Persönliche Mitteilung von Prof. Kaminskiĭ 2006 (Ioffe Institut St. Petersburg).

<sup>14</sup> engl.: two-temperature-model

$$C_E(T_E) \frac{\partial T_E}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( K_E \frac{\partial T_E}{\partial z} \right) - G \cdot (T_E - T_G) + S(z, t) , \quad (4.18)$$

$$C_G(T_G) \frac{\partial T_G}{\partial t} = G \cdot (T_E - T_G) , \quad (4.19)$$

sind zu lösen. In (4.18) und (4.19) stehen  $C_E$  und  $C_G$  für die Wärmekapazität der Elektronen bzw. des Gitters,  $G$  ist die Konstante der Elektron-Phonon-Kopplung,  $K_E$  ist die Wärmeleitfähigkeit des Elektronengases,  $z$  ist die Tiefe in der Probe und  $t$  steht für die Zeit. Es gilt

$$K_E = K_{E0} \cdot \frac{T_E}{T_G} , \quad (4.20)$$

mit  $K_{E0}$  als Wärmeleitfähigkeit für  $T_E = T_G$  [Mor2003]. Der Wert von  $G$  kann mittels

$$G = \frac{\pi^2 \cdot m^* \cdot n \cdot c^2}{6 \cdot \tau \cdot T_G} \quad (4.21)$$

aus der effektiver Masse  $m^*$ , der Elektronendichte  $n$ , der mittleren Stoßzeit der Elektronen  $\tau$  und der longitudinalen Schallgeschwindigkeit  $c$  abgeschätzt werden [Hohl1998].  $C_E$  wird hier über

$$C_E = \gamma \cdot T_E , \quad (4.22)$$

mit  $\gamma$  als linearer Beitrag der Wärmekapazität beschrieben.  $C_G$  wird für  $T > \Theta_D$  ( $\Theta_D$  = Debye-Temperatur) als konstant angenommen ( $\Theta_D$  (M-SmS) = 247 K). Da die Wärmeleitung von freien Elektronen dominiert wird, kann die Wärmeleitfähigkeit des Gitters zunächst vernachlässigt werden ( $K_G \approx 0$ ). Der Quellterm

$$S(z, t) = \frac{F_0(1-R)}{\sqrt{2\pi} \cdot \tau_{Laser} \cdot \xi} \cdot \exp \left( -\frac{z}{\xi} - \frac{1}{2} \left( \frac{t}{\tau_{Laser}} \right)^2 \right) \quad (4.23)$$

[Mor2003] beschreibt die optische Anregung des Systems durch einen Laserpuls mit einer Pulsdauer  $\tau_{Laser}$  mit einer Energiedichte  $F_0$ . Die Anregung des Materials wird durch das Reflexionsvermögen  $R$  und die Tiefe der deponierten Energie  $\xi$  beschrieben. Nach der Absorption des Lasers mit der Eindringtiefe  $\alpha^{-1}$  erhöht sich  $\xi$  durch ballistischen Energietransport [Hoh1998]. Solange kein thermisches Gleichgewicht der Elektronen erreicht ist, propagieren angeregte Elektronen mit der Fermigeschwindigkeit in das Material. Die Tiefe der deponierten Energie erhöht sich dadurch bei Metallen auf bis zu 100 nm [Hoh1998]. Da für M-SmS keine gesicherten Daten verfügbar sind, wurde eine Erhöhung der Eindringtiefe um 50 nm abge-



schätzt. Die bei der TTM-Rechnung für M-SmS verwendeten Konstanten sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Ergebnisse der Simulationen werden in Kapitel 5 vorgestellt und diskutiert.

Konstante	Bedeutung	Wert	Referenz
$\gamma$	Wärmekapazität der Elektronen	145 mJ/(mol· K <sup>2</sup> )	[Bader1973]
$C_G$	Wärmekapazität des Gitters	2,1· 10 <sup>6</sup> J/(K· m <sup>3</sup> )	[Mats2006]
$G$	Elektron-Phonon-Kopplung	2· 10 <sup>16</sup> W/(K· m <sup>3</sup> )	berechnet
$K_{E0}$	Wärmeleitfähigkeit der Elektronen	4,9 W/(m· K)	[Gol2000]
$R_{Laser}$	Reflexionsvermögen ( $\lambda = 800$ nm)	0,6	[Batlogg1976]
$\alpha^{-1}$	Eindringtiefe ( $\lambda = 800$ nm)	26 nm	[Batlogg1976]

**Tabelle 2:** Zusammenfassung der bei TTM-Berechnungen zur Laseranregung von M-SmS bei  $\lambda = 800$  nm verwendeten Konstanten.

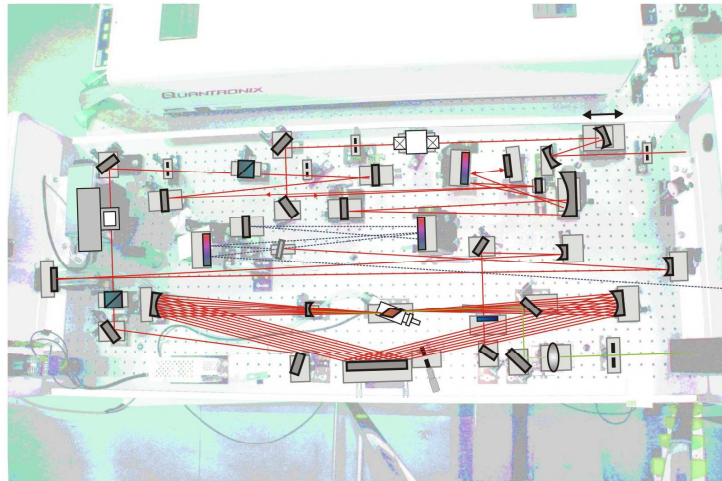
## 5 Zeitaufgelöste Mikroskopie

Zeitaufgelöste Mikroskopie ist eine einfache optische Abbildungstechnik, die es erlaubt ultraschnelle Prozesse an Festkörpern zu untersuchen. Die erste Demonstration erfolgte in [Dow1985] durch Abbildung des Schmelz- und Verdampfungsprozesses von Silizium mit einer Zeitauflösung von 100 fs. Seither wurden mit dieser Technik eine Vielzahl von laserinduzierten Prozessen entdeckt oder deren Dynamik untersucht. Beispiele sind: Die Kristallisation amorpher GeSb Schichten [Sok1998], Laserablation von Silizium [Sok1998b] oder thermisches und nichtthermisches Schmelzen von GaAs [Sok1998c]. In dieser Arbeit wurde erstmals die Dynamik des laserinduzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von Samariumsulfid untersucht. Aufgrund der dramatischen Auswirkungen des Valenzzustands der Samarium-Ionen auf das Reflexionsvermögen (vgl. Abbildung 3b)) bietet die zeitaufgelöste Beobachtung einen einzigartigen Einblick in den Ablauf des Phasenübergangs. Über die transienten Prozesse, die einer ultraschnellen Anregung folgen, konnte bis dahin nur spekuliert werden [Kit2003]. Somit stellt diese Arbeit einen ersten Schritt in der systematischen Untersuchung der ablaufenden Prozesse dar. In diesem Kapitel wird die zeitliche Änderung des Reflexionsvermögens von M-SmS während des laserinduzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergangs unter Verwendung verschiedener Abfrage- bzw. Anregungswellenlängen dargestellt. Weiterhin wird die Energiedichteabhängigkeit der transienten Prozesse untersucht und es erfolgt physikalische Diskussion der ablaufenden Prozesse.

### 5.1 Lasersystem und experimenteller Aufbau

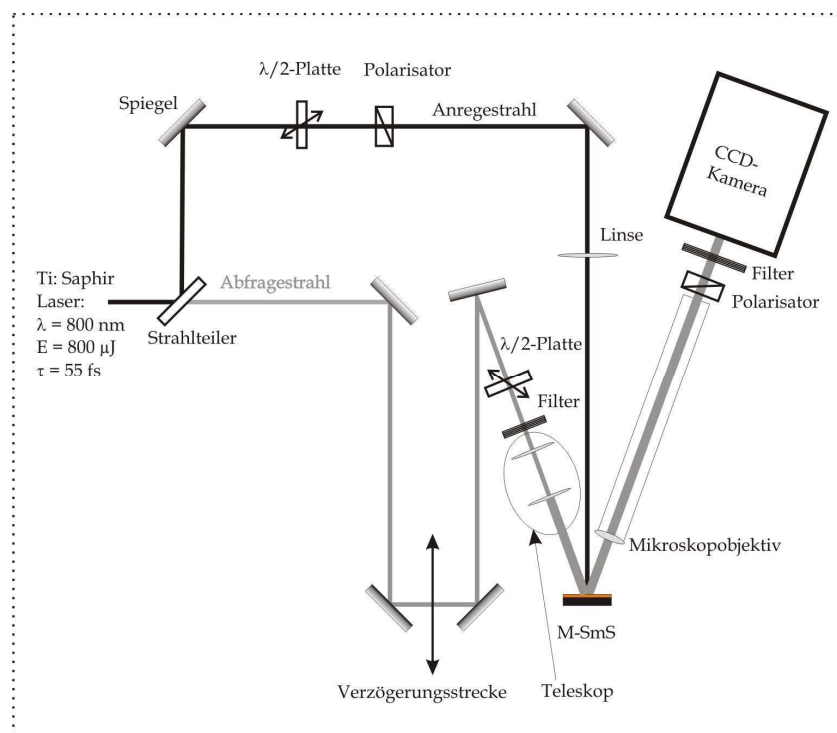
Für die zeitaufgelösten optischen Experimente wurde ein kommerzielles Lasersystem der Firma Quantronix verwendet. Abbildung 29 gibt einen Überblick über dessen Aufbau. Lichtimpulse mit einer Folgefrequenz von 82 MHz und einer Energie von 5 nJ werden von einem Titan:Saphir (Ti:Sa) Oszillator („Mira“ der Firma Coherent) generiert ( $\lambda = 804$  nm, Bandbreite = 27 nm, Pulsdauer = 43 fs). Vom anschließenden Verstärkersystem („Odin“ der Firma Quantronix) werden die Lichtpulse nach dem Prinzip der „Chirped Pulse Amplification“ (CPA) [Str1985] verstärkt. Die Repetitionsrate wird mit einer Pockelszelle auf 1 kHz reduziert. Der Ti:Sa-Kristall des Verstärkers wird von einem frequenzverdoppelten Nd:YLF-Laser (527 nm) mit einer Lichtleistung von 9,5 W gepumpt. Nach achtfachem Durchlauf durch den Kristall wird der auf 20...30 ps gestreckte Lichtpuls mit einem Gitterkompressor komprimiert. Nach dem Kompressor ist eine Pulsenergie von  $E = 1,4$  mJ mit einer Pulsdauer  $\tau = 55$  fs und bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 800$  nm verfügbar.

Planspiegel.....	
Hohlspiegel.....	
Polarisator.....	
Sammellinse.....	
Streulinse.....	
Lambda-halbe-Platte.....	
Optisches Gitter.....	
Optischer Isolator.....	
Pockelszelle.....	
Pinhole.....	
Ti:Sa.....	
Montageplatte.....	



**Abbildung 29:** Aufbau des Femtosekunden-Lasersystems „Odin“.

Abbildung 30 zeigt schematisch den Aufbau aller zeitaufgelösten Mikroskopie Experimente. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und die ausführliche Charakterisierung einzelner Komponenten sind in [Zast2006] zu finden.



**Abbildung 30:** Experimenteller Aufbau zur zeitaufgelösten Mikroskopie des laserinduzierten Phasenübergangs von M-SmS bei Anregung und Abfrage mit  $\lambda = 800$  nm.

Einzelne Laserpulse mit einer Wellenlänge von 800 nm, einer Pulsenergie von 800  $\mu$ J und einer Pulsdauer von 55 fs werden durch einen Strahlteiler in Anrege- und Abfragestrahl geteilt. Der Abfragepuls durchläuft eine variable Verzögerungsstrecke und ist mit einer  $\lambda/2$ -Platte in der

Polarisation drehbar. Anschließend wird der Strahldurchmesser einem Teleskop verdreifacht, mit einem Filter abgeschwächt und unter einem Winkel von  $26^\circ$  zur Oberfläche der Probe eingestrahlt. Der dort reflektierte Strahl beleuchtet ein Mikroskopobjektiv, welches die Probenoberfläche auf eine CCD-Kamera abbildet. Ein Polarisator und Filter sind zur Unterdrückung von Streulicht vorgeschaltet. Die Energie des Anregungsimpulses kann bei Bedarf variabel verringert werden ( $\lambda/2$ -Platte + Polarisator). Der Anregestrahl wird mit einer Linse ( $f = 500 \text{ mm}$ ) auf die Probe fokussiert. Bei geschickter Wahl von Polarisation und Filter (vor der Kamera) kann das Streulicht des Anregungsimpulses nahezu vollständig vor der CCD-Kamera unterdrückt werden. Das Intensitätsverhältnis von Abfrage- und Anregestrahl ist auf der Probe stets kleiner als  $1/100$ . Die räumliche Auflösung beträgt im verwendeten Bildbereich etwa  $12 \mu\text{m}$  [Zast2006]. Die Zeitauflösung des Experiments wird durch die Laserpulsdauer und durch die räumliche Auflösung begrenzt. Die Bestimmung des Zeitnullpunktes erfolgte zunächst über einen Austausch der Probe gegen einen BBO-Kristall<sup>15</sup>. Alternativ zum oben dargestellten Aufbau können sowohl Anrege- als auch Abfragestrecke mit einem BBO-Kristall frequenzverdoppelt ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ) werden. Das Messregime besteht aus der Aufnahme von drei Bildern pro Anregung (d. h. Bild 1: Ausgangszustand der Probe „vor“ der Anregung; Bild 2: „transient“ bei definierter Zeitverzögerung zum Anregeimpuls; Bild 3: etwa drei Sekunden „nach“ der Anregung). Durch Division der entsprechenden Bilder kann die zeitaufgelöste Änderung des Reflexionsvermögens  $R/R_0$  („transient“/„vor“) bzw. der Endzustand („nach“/„vor“) ermittelt werden. Nach jeder Einzelpuls-Anregung wird die Probe verschoben. Da der transformierte Bereich sehr dünn ist ( $< 100 \text{ nm}$ ), kann die M-SmS Schicht durch Polieren erneuert werden.

## 5.2 Anregung bei $\lambda = 800 \text{ nm}$ - Abfrage bei $\lambda = 800 \text{ nm}$

Dieser Abschnitt beschreibt die Ergebnisse der zeitaufgelösten Mikroskopie bei einer Anrege- und Abfragewellenlänge von  $\lambda = 800 \text{ nm}$ . Die Wahl dieser Wellenlängen ist aus den folgenden Gründen interessant:

1. Bei  $\lambda = 800 \text{ nm}$  ( $1,5 \text{ eV}$ ) erfolgt eine Anregung der Zustände in der Nähe der Fermi-Kante (Sm 6s-5d Leitungsband + Sm 4f-Valenzzustände). Die Anregung von  $\text{S } 3p \rightarrow \text{Sm } 6s-5d$  Interbandübergängen beginnt bei  $\lambda \leq 400 \text{ nm}$  ( $3,1 \text{ eV}$ ) [Batlogg1976].
2. Bei Abfrage mit  $\lambda = 800 \text{ nm}$  wird das Reflexionsvermögen von M-SmS vom Verhalten der

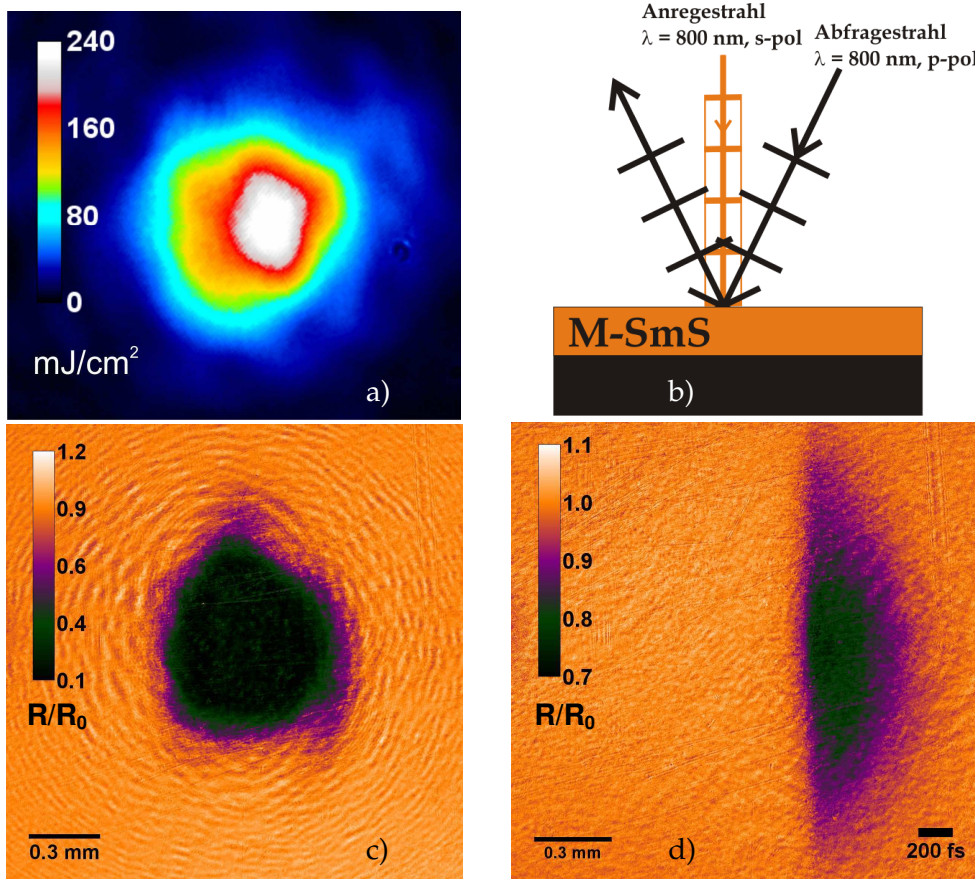
---

<sup>15</sup> Bei zeitlicher Koinzidenz von Anrege- und Abfragestrahl ist hinter dem BBO-Kristall zwischen beiden blauen Strahlen ein dritter frequenzverdoppelter Laserstrahl sichtbar.

freien Ladungsträger dominiert. Aufgrund des Rückgangs der Ladungsträgerdichte um zwei Größenordnungen ist eine hohe Empfindlichkeit auf  $Sm^{3+} + e^- \rightarrow Sm^{2+}$  Valenzübergänge gegeben.

3. Anrege- und Abfragetiefe sind aufgrund identischer Wellenlängen zunächst gut aufeinander angepasst.
4. Das Reflexionsvermögen des umgewandelten Bereiches (S-SmS) fällt mit wachsender Schichtdicke ( $0 < d < 50$  nm) monoton ab. In diesem Gebiet ist eine nachträgliche räumliche Zuordnung der tatsächlich vorhandenen Anregungsenergiedichten möglich.

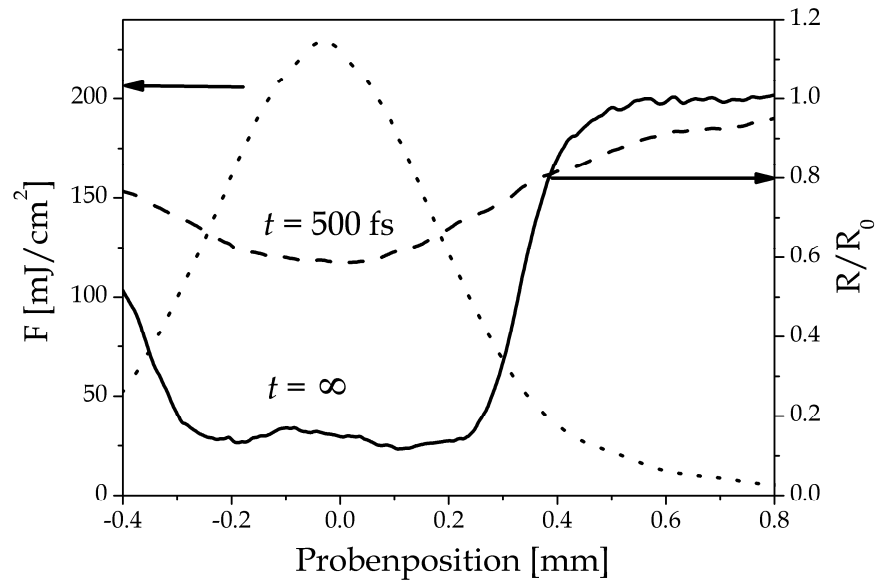
Abbildung 31 a) zeigt zunächst die räumliche Energiedichteverteilung des Anregestrahls auf der Probe, welche durch Abbildung des Strahlprofils und Messung der Pulsenergie ermittelt wurde. Die maximale Energiedichte  $F_0$  beträgt  $(240 \pm 40)$  mJ/cm<sup>2</sup>. Am äußeren Rand des abgebildeten Gebietes fällt  $F$  auf  $< 10$  mJ/cm<sup>2</sup> ab. Somit wird bei jeder Aufnahme ein großer Bereich verschiedener Anregungsenergiedichten erfasst. Abbildung 31 c) zeigt die relative Änderung des Reflexionsvermögens  $R/R_0$  auf der Probenoberfläche, etwa 3 s nach der Anregung. Zum Zentrum hin ist ein kontinuierlicher Rückgang von  $R/R_0$  von 1,0 bis auf 0,1 sichtbar ( $R_0 \approx 0,6$ ). Das zeitaufgelöste Reflexionsvermögen von M-SmS ist bei zeitlicher Koinzidenz von Anrege- und Abfragestrahl in Abbildung 31 d) dargestellt. Aufgrund des Winkels zwischen Abfrage- und Anregestrahl ( $26^\circ$ ) trifft die Wellenfront des Abfrageimpulses (von links nach rechts im Bild) immer später auf die senkrecht angeregte Oberfläche (vgl. Abbildung 32 b)). Daher besitzen alle Bilder eine Zeitauflösung in räumlicher Richtung entlang der horizontalen Koordinate (160 fs/100 µm). Die Länge des rechten unteren Balkens in Abbildung 32 c) entspricht etwa 200 fs. Der dunkle Anregungsbereich (Rückgang des Reflexionsvermögens) stellt die direkte Materialantwort von M-SmS auf Femtosekunden-Laseranregung bei verschiedenen Anregungsenergiedichten zwischen 10 mJ/cm<sup>2</sup> (oben und unten im Bild) und 200 mJ/cm<sup>2</sup> (Bildmitte) dar. Der starke Rückgang des Reflexionsvermögens (um bis zu 40 %) erfolgt innerhalb weniger hundert Femtosekunden.



**Abbildung 31:** Zeitaufgelöste Mikroskopie des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von SmS bei  $\lambda = 800$  nm Anrege- und  $\lambda = 800$  nm Abfragewellenlänge: a) Räumliche Energiedichteverteilung bei der Anregung von M-SmS. b) Schematische Darstellung der Wellenfronten von Anrege- und Abfragestrahl. c) Änderung des Reflexionsvermögens  $R/R_0$  bei  $\lambda = 800$  nm, etwa 3s nach der Phasenumwandlung. d) Zeitaufgelöstes Reflexionsvermögen  $R/R_0$  bei zeitgleichem Eintreffen von Anrege- und Abfragepuls. Aufgrund des Winkels zwischen beiden Strahlen, besitzen alle transienten Bilder eine Zeitauflösung in räumlicher Richtung entlang der horizontalen Koordinate ( $160 \text{ fs}/100 \mu\text{m}$ ). Die vertikale Richtung zeigt die Energiedichteabhängigkeit der zeitaufgelösten Prozesse. (Bildausschnitte:  $1,5 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm}$ )

Abbildung 32 zeigt das vertikale Profil der Energiedichteverteilung (Punkte) durch das Zentrum der Anregung und die resultierende Änderung des Reflexionsvermögens  $R/R_0$  von M-SmS (Linie), etwa drei Sekunden nach der Anregung. Da zur Mitte hin bereits ein leichter Anstieg von  $R/R_0$  feststellbar ist, beträgt die umgewandelte Schichtdicke im Zentrum etwa  $50 \dots 70 \text{ nm}$  (vgl. Abbildung 20). Im nichtthermischen Zeitbereich ( $t = 500 \text{ fs}$ , Striche) zeigt M-SmS einen schnellen Rückgang des Reflexionsvermögens mit stark nichtlinearer Energiedichteabhängigkeit, selbst bei Anregungsenergiedichten die unterhalb der irreversiblen Umwand-

lungsschwelle liegen (vgl. Abbildung 31 c)).

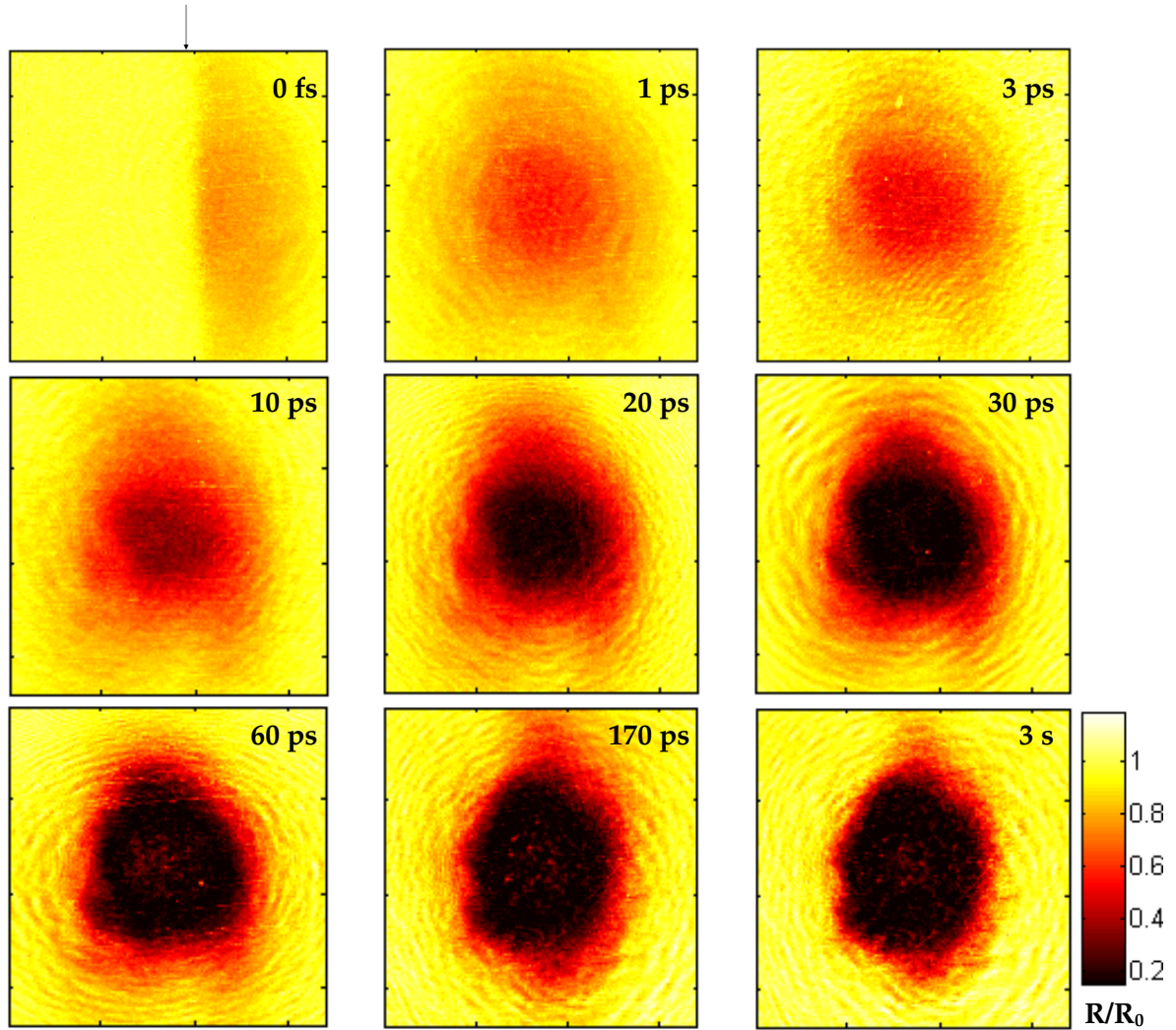


**Abbildung 32:** Energiedichteabhängigkeit (vertikale Profile) der transienten ( $t = 500$  fs, Striche) und irreversiblen ( $t = 3$  s, durchgezogene Linie) Änderung des Reflexionsvermögens  $R/R_0$  beim laserinduzierten Phasenübergang von M-SmS. Die räumliche Verteilung der Energiedichte auf der Probe (Punkte) wurde hinzugefügt.

Abbildung 33 zeigt eine Serie von Bildern, welche das Fortschreiten des Phasenübergangs zu definierten Zeitpunkten bis zu  $t = 170$  ps nach der Laseranregung illustrieren. Der Bereich der nichtthermischen Anregung, d. h.  $0 \text{ fs} < t < 200 \text{ fs}$ , dominiert zunächst die Änderung des Reflexionsvermögens bis zu  $t \approx 3$  ps. Form und Größe des angeregten Gebietes unterscheiden sich hier noch deutlich vom irreversibel umgewandelte Bereich (rechts unten). Die ausgeprägten Konturen des transformierten Gebietes entstehen hier auf einer Zeitskala von  $t = 5 \dots 50$  ps. Um die Dynamik des Phasenübergangs möglichst komplett zu erfassen, wurden bei diesem Experiment mehr als 300 zeitaufgelöste Bilder zu verschiedenen Zeitpunkten zwischen  $t = -2$  ps und  $t = 1,4$  ns aufgenommen. Da ein direkter Zusammenhang zwischen  $R/R_0$  nach der Umwandlung und der eingestrahlten Anregungsenergiedichte besteht (Abbildung 26), konnte, für  $45 \text{ mJ/cm}^2 < F < 100 \text{ mJ/cm}^2$ , die tatsächlich vorhandene Energiedichte in der zeitaufgelösten Aufnahme aus der Änderung des Reflexionsvermögens in der Aufnahme des Endzustands gewonnen werden. Weiterhin wurde das transiente Reflexionsvermögen bei  $F = (240 \pm 40) \text{ mJ/cm}^2$  im Zentrum der Bilder und bei  $F = (10 \pm 7) \text{ mJ/cm}^2$  in einem Kreisring außerhalb der irreversibel transformierten Bereiches ermittelt. Da jedes transiente Bild zusätzlich einen variablen Zeitbereich von  $\pm 1,4$  ps abfragt, kann eine genaue Zuordnung des Reflexionsvermögens zur Energiedichte  $F$  und dem Zeitpunkt  $t$  nach der Anregung ( $\Delta t = \pm 20$  fs)



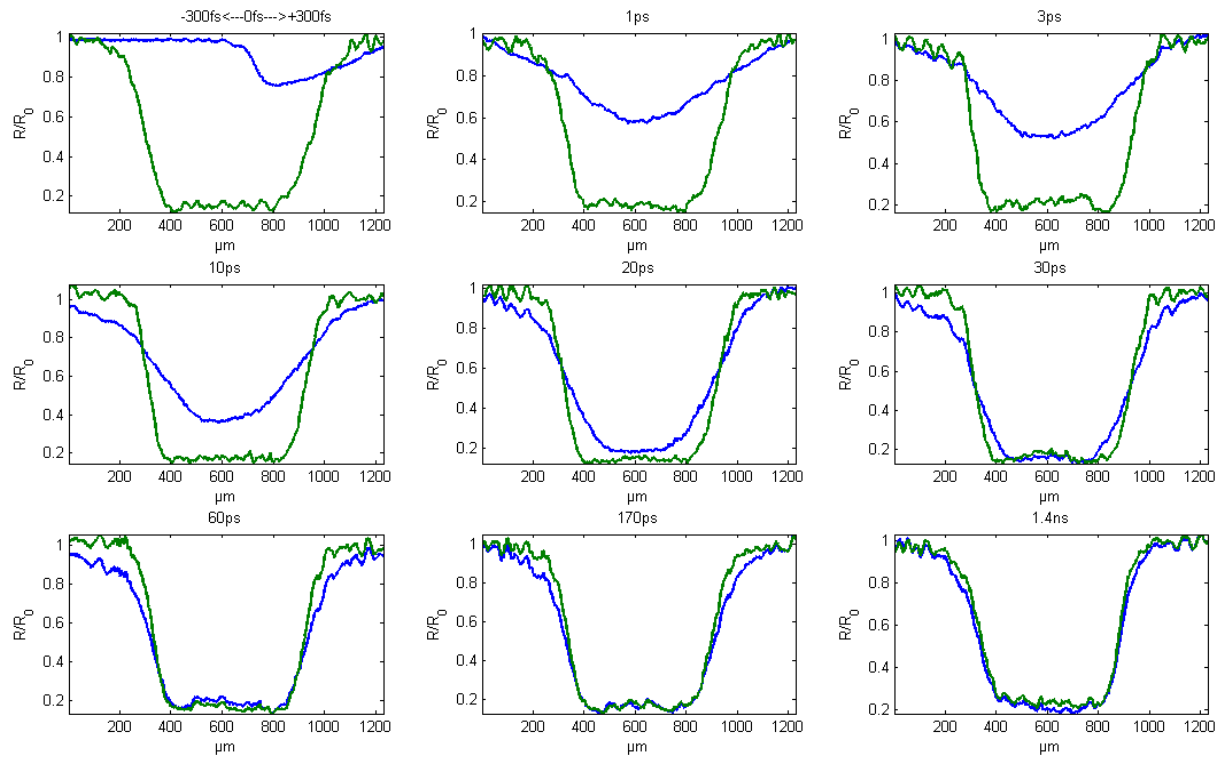
erfolgen. Die automatisierte Auswertung der Bilder erfolgte durch selbst entwickelte Routinen mit Hilfe der Computersoftware MATLAB.



**Abbildung 33:** Zeitaufgelöste Mikroskopie des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von M-SmS bei  $\lambda = 800$  nm Anrege- und  $\lambda = 800$  nm Abfragewellenlänge. Dargestellt ist die Änderung des Reflexionsvermögens  $R/R_0$  ( $R_0 = 0,6$ ) zu verschiedenen Zeitpunkten (oben rechts) nach der Anregung mit  $F_0 = (240 \pm 40)$  mJ/cm<sup>2</sup>. Die angegebenen Zeitpunkte beziehen sich auf den Pfeil links oben. Die Zeitachse läuft mit 160 fs/100  $\mu$ m von links nach rechts (Bildausschnitt: 1,2 mm x 1,2 mm).

Abbildung 34 zeigt horizontale Profile durch das Zentrum der zeitaufgelösten Aufnahmen (blaue Linien) und der entsprechenden Bilder des Endzustands (grüne Linien).

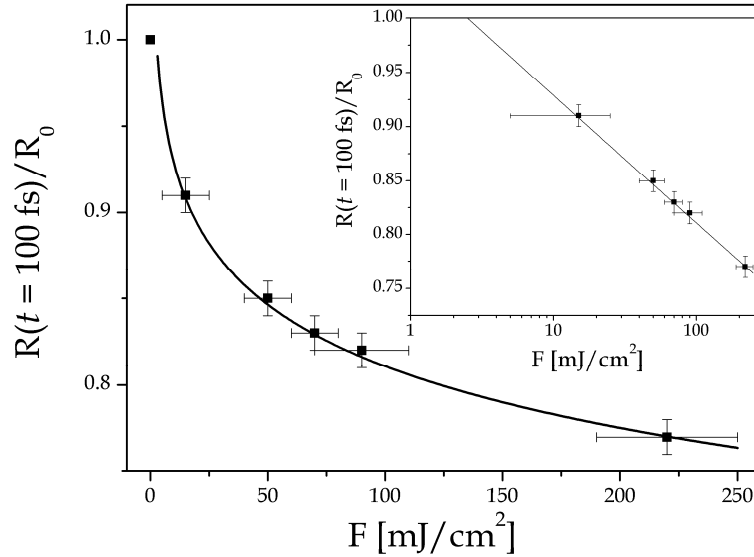




**Abbildung 34:** Horizontale Profile durch das Zentrum der zeitaufgelösten Bilder (blaue Linien) aus Abbildung 33 im Vergleich zur irreversiblen Änderung (grüne Linien) nach der Laseranregung (siehe Bildunterschrift in Abbildung 33).

### 5.2.1 Nichtthermischer Teil

Der schnelle und deutliche Rückgang des Reflexionsvermögens innerhalb der ersten 100 fs, welcher die Dynamik des Phasenübergangs innerhalb der ersten Pikosekunden dominiert, wird im Folgenden bezüglich Energiedichteabhängigkeit und Zeitverlauf analysiert. Um die Energiedichteabhängigkeit quantitativ zu erfassen, wurde das transiente Reflexionsvermögen bei  $t = 100$  fs für verschiedene gut definierbare Anregungsenergiedichten im Bereich von 15... 220 mJ/cm<sup>2</sup> bestimmt (Messwerte in Abbildung 35). Die Energiedichteabhängigkeit des nichtthermischen Anregungsprozesses zeigt ein ausgeprägtes nichtlineares Verhalten mit Sättigungscharakter. Erst bei einer logarithmischen Darstellung von  $F$  (Abbildung 35, rechts oben) ergibt sich ein linearer Abfall von  $R/R_0$ . Die durchgezogene Linie in Abbildung 35 stellt eine angepasste Funktion der Form  $R(t = 100 \text{ fs})/R_0 = 1 - \ln(F/a) \cdot b$  dar. Die Parameter  $a$  und  $b$  wurden über den Vergleich des räumlichen Verlaufs der Anregungsenergiedichte und der entsprechenden Änderung des Reflexionsvermögens  $R/R_0$  bei  $t = 100$  fs bestimmt (vgl. Abbildung 32).

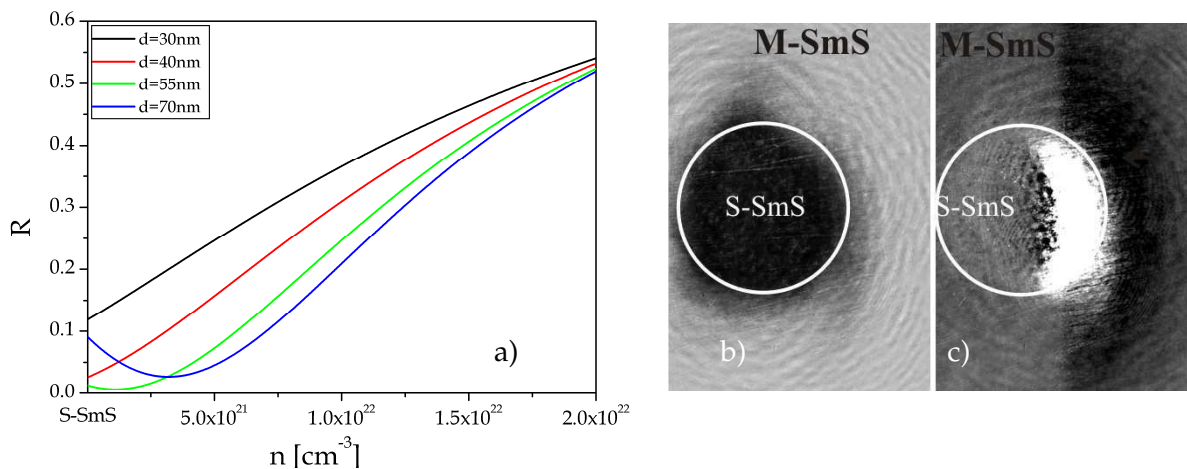


**Abbildung 35:** Energiedichteabhängigkeit des transienten Reflexionsvermögens  $R/R_0$  von M-SmS bei  $t = 100$  fs nach der Laseranregung mit  $\lambda = 800$  nm. Der nichtthermische Anregungsprozess zeigt eine stark nichtlineare Energiedichteabhängigkeit mit Sättigungscharakter.

Zusätzlich wurde versucht, möglichst unabhängig den genauen Zeitpunkt und Zeitverlauf des Anregungsprozesses zu bestimmen. Eine *in situ*<sup>16</sup> Bestimmung des Zeitnullpunktes ist hier tatsächlich möglich wenn nach jeder Umwandlung eine zweite Anrege-Abfrage-Sequenz auf der soeben erzeugten, im Zentrum etwa 70 nm dicken, S-SmS Schicht durchgeführt wird (Abbildung 36 b)). Der dominante Prozess bei Anregung von S-SmS mit 1,5 eV Photonen, besteht in der Bildung von Elektron-Loch-Paaren durch eine  $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d$  ( $t_{2g}$ ) Anregung über die Bandlücke von 0,2 eV [Batlogg1976] (vgl. Abbildung 4). Das laserinduzierte Elektron-Loch-Plasma führt zur Erhöhung der Ladungsträgerdichte  $n$  im Leitungsband. Für S-SmS wird im Wesentlichen ein zusätzlicher Drude-Beitrag freier Elektronen ( $n > 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) zur dielektrischen Funktion erwartet (vgl. Silizium, [Sok2000]) und eine Berechnung des Reflexionsvermögens ist über Gleichung (4.11) in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte möglich. Um konkrete Änderungen für das vorliegende Schichtsystem vorherzusagen zu können, muss die variable Schichtdicke  $d = 0 \dots 70$  nm über die Gleichungen (4.5)...(4.10) berücksichtigt werden. Die Änderung von  $R$  wird bei  $\lambda = 800$  nm aus Abbildung 36 a) in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte für verschiedene Schichtdicken ersichtlich. Das Reflexionsvermögen steigt für  $d < 50$  nm monoton und nahezu linear mit der Ladungsträgerdichte  $n$ . Für  $d > 55$  nm fällt  $R/R_0$  zunächst leicht ab und steigt schließlich ebenfalls stark an. Experimentell kann genau dieses Verhalten beobachtet werden. Abbildung 36 c) zeigt dazu das transiente Reflexionsvermögen

<sup>16</sup> Gemeint ist ohne Austausch der Probe oder Veränderung anderer experimenteller Parameter.

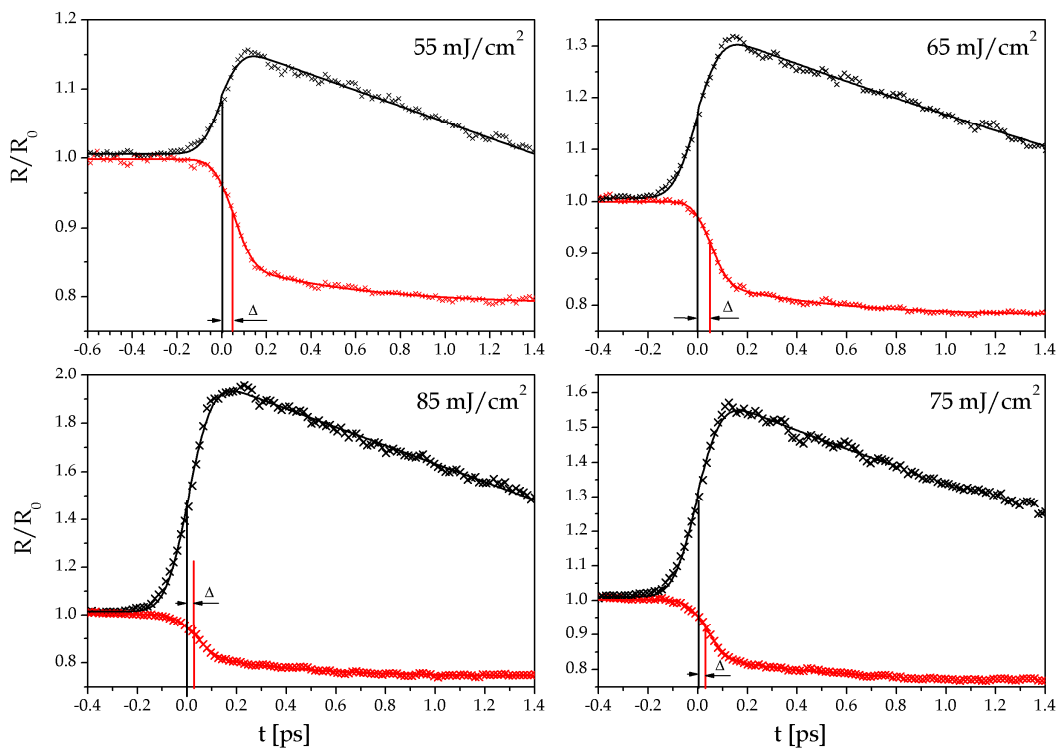
von S-SmS (Gebiet innerhalb des weißen Kreises von Abbildung 36 b)) und M-SmS (außerhalb des Kreises) bei Koinzidenz von Anrege- und Abfragestrahl. Die Zeitachse verläuft wieder als räumliche Koordinate von links nach rechts ( $\pm 500$  fs).



**Abbildung 36:** Laseranregung einer dünnen S-SmS Schicht (30...70 nm) auf M-SmS Substrat. a) Reflexionsvermögen bei  $\lambda = 800$  nm in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte  $n$  für verschiedene Schichtdicken  $d$ . b) Probenoberfläche vor der Anregung. Der Kreis umschließt den Bereich von S-SmS auf der Probe. c) Transientes Reflexionsvermögen ( $\lambda = 800$  nm) auf selbigem Gebiet. Die Zeitachse verläuft als räumliche Koordinate von links ( $t \approx -500$  fs) nach rechts ( $t \approx +500$  fs).

Im Zentrum von S-SmS ( $d > 50$  nm) ist der vorhergesagte Rückgang und anschließende Anstieg von  $R/R_0$  sichtbar (von links nach rechts). Weiter außen ist lediglich ein schneller Anstieg von  $R/R_0$  zu verzeichnen (d.h.  $d < 50$  nm). Ebenfalls sichtbar ist die Anregungsfront von M-SmS (Rückgang von  $R/R_0$  außerhalb des Kreises). Da die Anregungsfronten von S-SmS und M-SmS in dieser Darstellung räumlich (und damit auch zeitlich um  $\approx 100$  fs) voneinander getrennt erscheinen, ist eine exakte Bestimmung des Zeitnullpunktes (Zeitpunkt der räumlichen Überlagerung von Anrege- und Abfragepuls auf der Probe) interessant. Ein zeitlich verzögerter oder mit erhöhter Zeitkonstante ablaufender Prozess gilt als Indikator eines indirekten oder strukturellen Vorganges im Festkörper [Polli2007, Cava2004, Maz1998], welcher durch „langsame“ Prozesse (z. B. inkohärente optische Phononen) ausgelöst werden kann. Elektronische Anregungsprozesse hingegen (z. B. photoinduzierte Elektron-Loch-Paare) laufen im Sinne der hier zugänglichen Zeitskalen prompt ab. Zur Bestimmung von Zeitnullpunkt und Zeitkonstanten der Anregung wurden mehrere ( $> 40$ ) direkt nacheinander aufgenommene transiente Bilder der M-SmS und S-SmS Anregung berücksichtigt. Dies geschieht zunächst durch Auswahl eines Gebietes mit fest definierter Änderung  $R/R_0$  (z.B.  $R/R_0 = 0.6 \pm 0.05$ ) nach der ersten Laseranregung. Bei idealem Strahlprofil wäre dies ein Kreisring um den Mittelpunkt des umgewandelten Bereiches. Die zeitaufgelöste Kurve (Abbildung 37, Punkte) wird

für beide Phasen durch eine Projektion der transienten Änderung im ausgewählten Gebiet auf die horizontale Zeitachse generiert. Durch Veränderung des an der Verzögerungseinheit eingestellten Zeitpunktes, kann das zeitaufgelöste Reflexionsvermögen für beide Phasen bei konstanter Energiedichte, konstanter S-SmS Schichtdicke und einheitlicher Zeitachse ermittelt werden. Abbildung 37 zeigt die ermittelten Zeitkurven (schwarze Kreuze: S-SmS, rote Kreuze: M-SmS) bei Anregungsenergiedichten von 55...85 mJ/cm<sup>2</sup>. Die Dicke der angeregten S-SmS Schicht liegt, gemäß der theoretischen Beschreibung des Reflexionsvermögens (Abschnitt 4.2), bei etwa 20...50 nm.



**Abbildung 37:** Zeitaufgelöstes Reflexionsvermögen von M-SmS (rote Kreuze) und 20...50 nm S-SmS auf M-SmS (schwarze Kreuze), bei Anregung und Abfrage mit  $\lambda = 800$  nm für verschiedene Anregungsenergiedichten (55...85 mJ/cm<sup>2</sup>). Alle Kurven wurden über Gleichung (5.6) angepasst (durchgezogene Linien, siehe Text). Die Parameter der Anpassung sind in Abbildung 38 dargestellt.

Der monotone Anstieg von  $R/R_0$  bei S-SmS ist durch einen Anstieg der Ladungsträgerdichte (vgl. Abbildung 36 a)) erklärbar. Bei prompter Anregung der Elektron-Loch-Paare folgt letzterer dem Integral des zeitlichen Intensitätsverlaufes  $I(t)$  des Laserpulses und kann mit einer Gaußkurve der Form

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-2\left(\frac{t}{\tau}\right)^2}, \quad (5.1)$$

mit der Halbwertsbreite von

$$\tau' = \tau \cdot \sqrt{\ln(4)} \quad (5.2)$$

dargestellt werden. Der Zeitverlauf des Reflexionsvermögens folgt dem Integral

$$R(t)/R_0 \sim \int_{-\infty}^t I(t') dt', \quad (5.3)$$

welches sich mit Hilfe der Fehlerfunktion  $\text{erf}(x)$  in Form von

$$R(t)/R_0 \sim \text{erf}\left(\frac{\sqrt{2} \cdot t}{\tau}\right) \quad (5.4)$$

darstellen lässt. Um das Reflexionsvermögen im Zeitbereich  $-500 \text{ fs} < t < 1,5 \text{ ps}$  anzupassen, wurde für  $t > 0$  ein exponentieller Term der Form

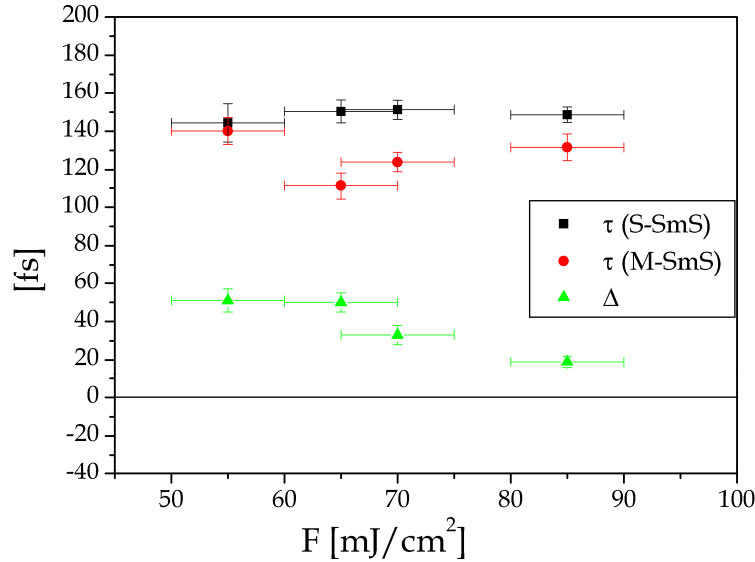
$$R(t)/R_0 \sim \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) \quad (5.5)$$

zugefügt. Da Gleichung (5.5) auch für  $t < 0$  Werte liefert, erfolgt die Anpassung der Messwerte von  $R(t)/R_0$  unter Verwendung der Heaviside-Sprungfunktion  $\theta(t-t_0)$  mit Gleichung (5.6).

$$R(t)/R_0 = 1 - A_0 \cdot \frac{1}{2} \left[ 1 + \text{erf}\left(\frac{\sqrt{2} \cdot (t-t_0)}{\tau}\right) \right] + \theta(t-t_0) \cdot A_1 \cdot \left( e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau_1}} - 1 \right) \quad (5.6)$$

Die durchgezogenen Linien in Abbildung 37 zeigen den Verlauf von Gleichung (5.6) mit den über die experimentellen Daten angepassten Parametern. Der Parameter  $A_0$  bestimmt die maximale Amplitude der nichtthermischen Änderung (Anstieg bzw. Rückgang) von  $R/R_0$ . Die Zeitkonstante  $\tau$  steht für den Zeitpunkt, an dem  $\approx 92 \%$  der Änderung abgeschlossen sind.  $A_1$  bestimmt die Amplitude eines exponentiellen Rückganges von  $R/R_0$  und  $\tau_1$  dessen Zeitkonstante. Der Parameter  $t_0$  dient hier der Bestimmung des exakten Zeitnullpunktes, wobei für S-SmS  $t_0(\text{S-SmS}) = 0$  als Zeitnullpunkt festgelegt wird. Die angepassten Zeitkonstanten  $\tau$  (M-SmS) bzw.  $\tau$  (S-SmS) und die Differenz der Zeitnullpunkte  $\Delta = t_0(\text{M-SmS}) - t_0(\text{S-SmS})$  sind in Abbildung 38 dargestellt. Die Fehlerbalken beziehen sich auf die Unsicherheit der Anregungsenergiedichte (horizontal) bzw. dem Fehler der Anpassung (vertikal). Bei S-SmS liegt die Zeitdauer des Anregungsprozesses stets bei  $\tau(\text{S-SmS}) \approx 150 \text{ fs}$  und wird durch die Laserpulsdauer und das optische Auflösungsvermögen von  $12 \mu\text{m}$  ( $\approx 60 \text{ fs}$ ) begrenzt. Auffällig ist, dass der Anregungsprozess von M-SmS systematisch später startet. Demzufolge liegt der ermittelte

Zeitnullpunkt  $t_0$  (M-SmS) immer etwa 30...50 fs nach dem von S-SmS. Die Zeitkonstante  $\tau$  (M-SmS) ist mit 110...140 fs teilweise kleiner als  $\tau$  (S-SmS). Dies bedeutet, dass der Anregungsprozess bei M-SmS verspätet startet, letztlich aber nahezu zeitgleich mit S-SmS abgeschlossen ist.



**Abbildung 38:** Zeitkonstanten  $\tau$  der nichtthermischen Anregungsprozesse von S-SmS (schwarz) und M-SmS (rot), welche über die Anpassung der experimentellen Daten (siehe Abbildung 37) mit Gleichung (5.6) ermittelt wurden. Die Zeitdifferenz  $\Delta = t_0$  (M-SmS)  $- t_0$  (S-SmS) zeigt eine zeitliche Verspätung (20...50 fs) oder zeitliche Nichtlinearität des Anregungsprozesses von M-SmS.

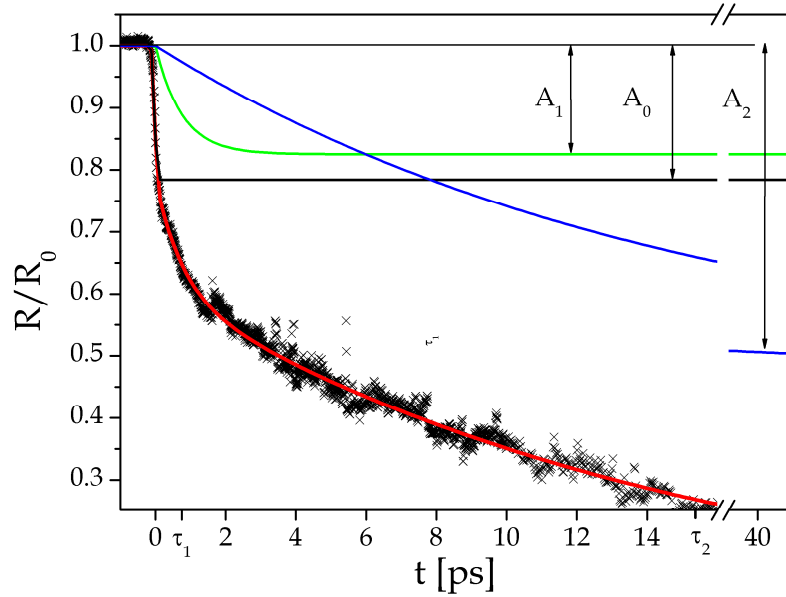
Da die gemessenen Verschiebungen in der Größenordnung der experimentellen Zeitauflösung ( $\approx 60$  fs) liegen, kann hier jedoch kein definitiver Nachweis einer Zeitverzögerung erbracht werden. Zumindest muss der Anregungsprozess von M-SmS zeitlich stark nichtlinear ablaufen. Die ungewöhnliche Energiedichteabhängigkeit (Sättigung) oder die Existenz einer möglichen Anregungsschwelle können den für M-SmS verschobenen Zeitverlauf allerdings nicht erklären.

### 5.2.2 Die Dynamik des Reflexionsvermögens

Wie aus den zeitaufgelösten Bildern des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs (Abbildung 33) ersichtlich wird, ist die irreversible Änderung des Reflexionsvermögens bei  $\lambda = 800$  nm bereits nach 30...70 ps weitgehend abgeschlossen. Die quantitative Analyse des gesamten Zeitverlaufes von  $R(t)/R_0$  wurde mit der angepassten Funktion

$$R(t)/R_0 = 1 - A_0 \cdot \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{2} \cdot (t - t_0)}{\tau} \right) \right] + \theta(t - t_0) \cdot \left[ A_1 \cdot \left( e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau_1}} - 1 \right) + A_2 \cdot \left( e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau_2}} - 1 \right) \right] \quad (5.7)$$

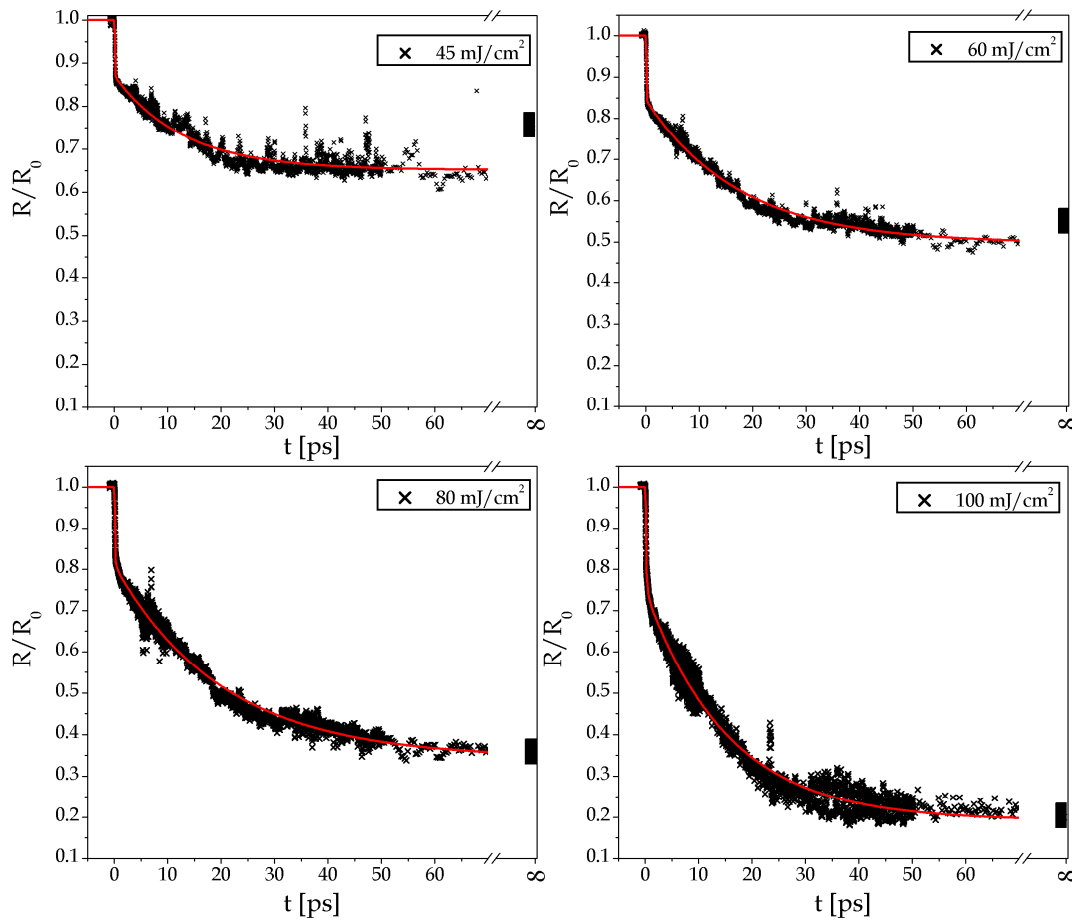
durchgeführt. Gleichung (5.7) erfasst den in 5.2.1 diskutierten Anregungsprozess mit der Amplitude  $A_0$  und der Zeitkonstante  $\tau$ . Für  $t > 0$  wurden zwei exponentielle Terme mit den Amplituden  $A_1$  und  $A_2$  sowie den Zeitkonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  hinzugefügt. Die Notwendigkeit und Funktion der drei Terme wird in Abbildung 39 veranschaulicht.



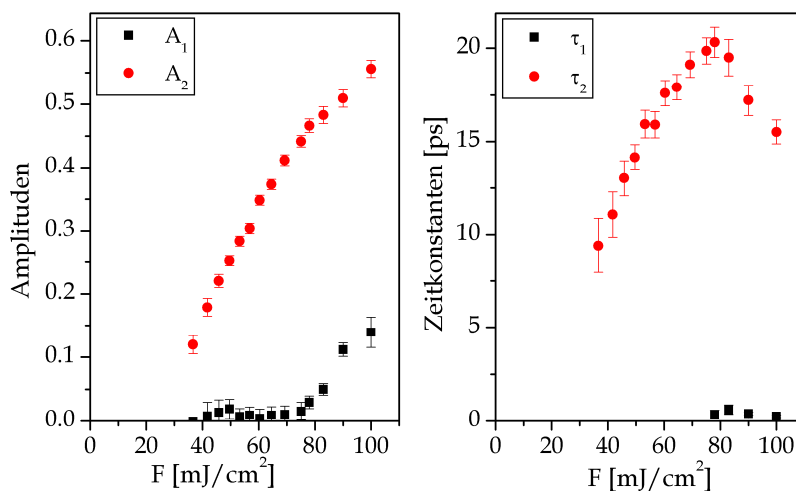
**Abbildung 39:** Zeitaufgelöstes Reflexionsvermögen  $R/R_0$  von M-SmS bei  $\lambda = 800$  nm nach Anregung des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs mit  $\lambda = 800$  nm mit  $F = 200 \pm 40$  mJ/cm<sup>2</sup>  $\approx 8 \cdot F_{th}$ ). Die experimentellen Daten (schwarze Kreuze) wurden mit der Funktion (5.7) angepasst (rote Linie). Die Bedeutung der Parameter ( $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ) wurde hinzugefügt (siehe Text).

Im Anschluss an den Anregungsprozess (schwarze Linie:  $\tau = 150$  fs,  $A_0 = 0,22$ ) erfolgt bei hoher Anregungsenergiedichte ein schneller exponentieller Rückgang (grüne Linie:  $\tau_1 = 700$  fs,  $A_1 = 0,17$ ) von  $R/R_0$ . Der bei Abfrage mit  $\lambda = 800$  nm dominante Umwandlungsprozess (blaue Linie:  $\tau_2 = 15$  ps,  $A_2 = 0,5$ ) läuft mit einer Zeitkonstante  $\tau_2 = 10 \dots 20$  ps (bei steigender Anregungsenergiedichte) ab. Eine nachträgliche Untersuchung der Energiedichteabhängigkeit der transienten Prozesse ist möglich, da sich bei definierter der Änderung von  $R/R_0$  im Bild des Endzustands (für  $R/R_0 = 0,8 \dots 0,2$ ) die Anregungsenergiedichte ( $F = 45 \dots 100$  mJ/cm<sup>2</sup>  $\approx 2 \dots 4 \cdot F_{th}$ ) und der Zeitpunkt im zeitaufgelösten Bild eindeutig zuordnen lassen. Die mit dieser Methode generierte Zeitabhängigkeit des Reflexionsvermögens  $R/R_0$  ist in Abbildung 40 (Kreuze) für  $t = -1$  ps  $\dots$  70 ps dargestellt. Der Wert bei  $t = \infty$  repräsentiert die irreversible Änderung von  $R/R_0$ , etwa drei Sekunden nach der Anregung. Für alle Messkurven erfolgte

eine Anpassung mit der Gleichung (5.7) (rote Linie).



**Abbildung 410:** Zeit aufgelöstes Reflexionsvermögen  $R/R_0$  von M-SmS während des laserinduzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergangs (schwarze Kreuze) bei verschiedenen Energiedichten (Anregung und Abfrage bei  $\lambda = 800$  nm). Eine Anpassung an die experimentellen Daten erfolgte über Gleichung (5.7) (rote Linie). Der Wert bei  $t = \infty$  repräsentiert die irreversible Änderung von  $R/R_0$  nach etwa drei Sekunden.



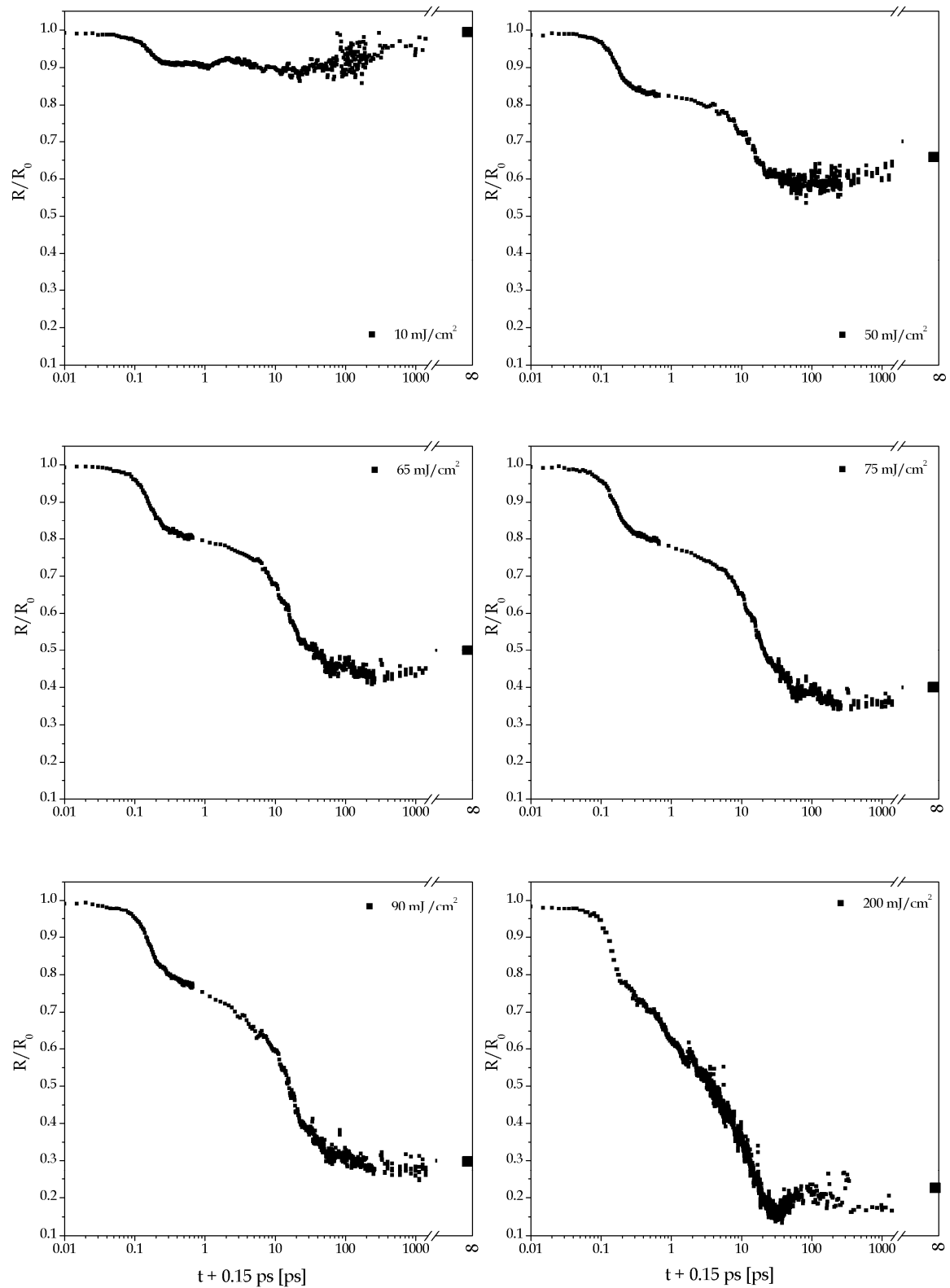
**Abbildung 40:** Energiedichteabhängigkeit von Amplitude (links) und Zeitkonstante (rechts) der transienten Prozesse unmittelbar nach der Laseranregung (schwarz: „Femtosekundenprozess“ mit  $\tau = 400 \dots 700$  fs, rot: „Pikosekunden-Prozess“ mit  $\tau = 10 \dots 20$  ps).



Abbildung 41 zeigt die Energiedichteabhängigkeit der Parameter  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\tau_1$  und  $\tau_2$ . Um einen kompletten Überblick die Dynamik des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von SmS bei Anregung mit  $\lambda = 800$  nm und Abfrage bei  $\lambda = 800$  nm zu liefern, zeigt Abbildung 41 das zeitaufgelöste Reflexionsvermögen  $R/R_0$  für verschiedene Anregungsenergiedichten unterhalb und oberhalb der irreversiblen Umwandlungsschwelle ( $F_{th} = 25$  mJ/cm<sup>2</sup>) auf einer logarithmischen Zeitachse für  $-150$  fs  $< t < 1,4$  ns. Um den nichtthermischen Anregungsprozess vollständig darstellen zu können, wurde der Startpunkt der Zeitachse um 150 fs verschoben. Der Wert bei  $t = \infty$  repräsentiert die irreversible Änderung von  $R/R_0$ , etwa drei Sekunden nach der Anregung.

Aus dem Zeitverlauf von  $R/R_0$  (Abbildung 40 und 42) und der Energiedichteabhängigkeit der Amplituden  $A_1$  („Femtosekundenprozess“) und  $A_2$  („Pikosekunden-Prozess“) sowie deren Zeitkonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  (Abbildung 41) können zusammenfassend eine Reihe von Aussagen getroffen werden:

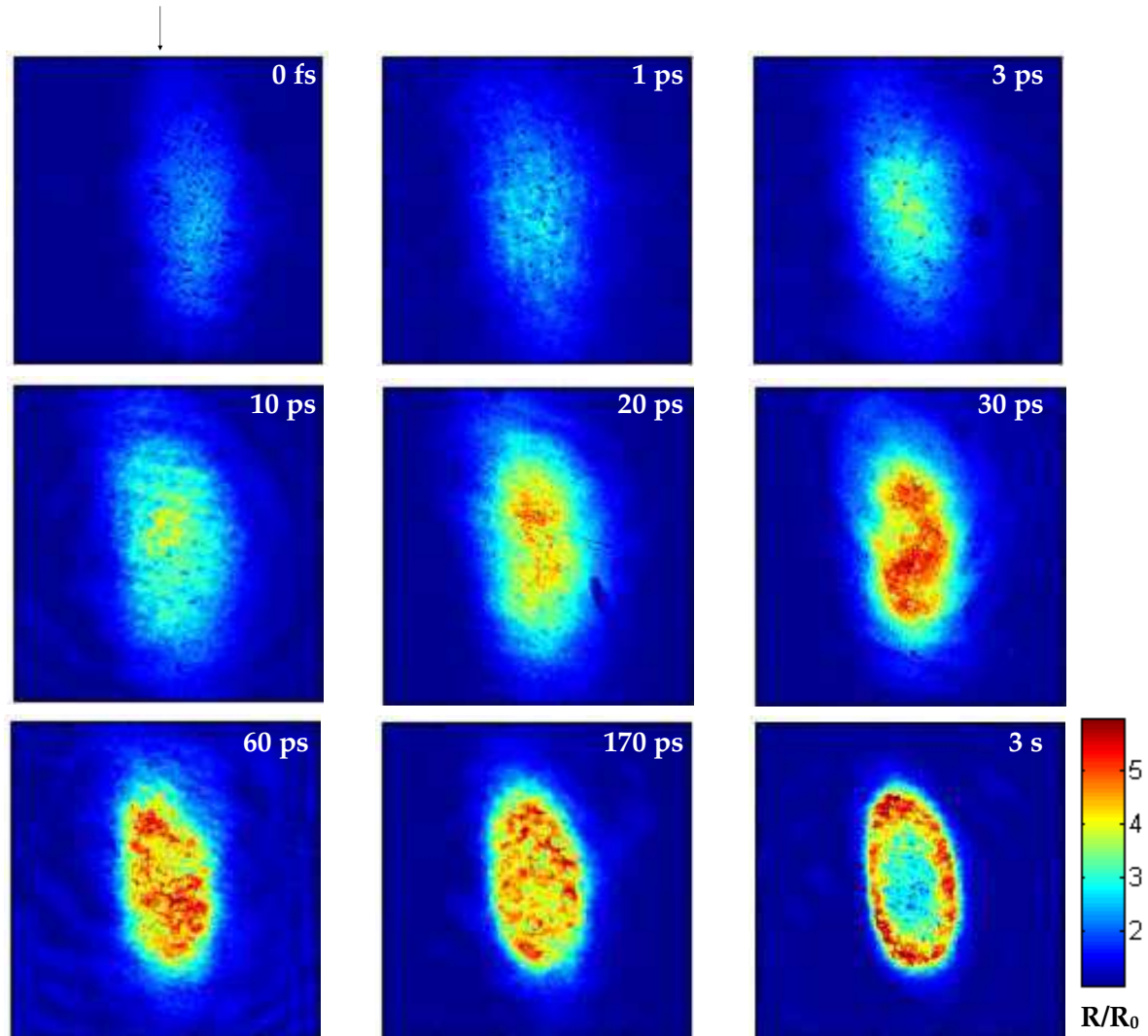
1. Unterhalb der Umwandlungsschwelle ( $F = 10$  mJ/cm<sup>2</sup>  $\approx 0,4 \cdot F_{th}$ ) wird nur ein ultraschneller Anregungsprozess (Abschnitt 5.2.1) beobachtet, welcher während der ersten 100 ps nahezu unverändert bleibt. Die Rückkehr von  $R/R_0$  (von  $\approx 0.9$  auf 1.0) findet auf einer Zeitskala von 100 ps ... 1 ns statt.
2. Für  $F > F_{th}$  findet der wesentliche Rückgang des Reflexionsvermögens mit einer Zeitkonstante von 10... 20 ps statt (Abbildung 42, rechts). Die Amplitude  $A_2$  dieses Prozesses zeigt eine mit dem eigentlichen Phasenübergang identische Anregungsschwelle von 25 mJ/cm<sup>2</sup> (vgl. Abbildungen 26 und 41). Für  $F < 3 \cdot F_{th}$  steigt die Zeitkonstante nahezu linear mit der Anregungsenergiedichte.
3. Für  $F > 3 \cdot F_{th}$  trägt signifikant ein zusätzlicher „Femtosekundenprozess“ ( $\tau_1 = 400...700$  fs) mit der Amplitude  $A_1$  zum Rückgang von  $R/R_0$  bei. (Abbildung 42, links). Parallel mit dem Auftreten dieses schnellen Prozesses verkürzt sich die Zeitkonstante des „Pikosekundenprozesses“  $\tau_2$ .



**Abbildung 42:** Laserinduzierter Metall-Halbleiter-Phasenübergang von M-SmS. Dargestellt ist die zeitaufgelöste Änderung des Reflexionsvermögens  $R/R_0$  von M-SmS nach der Laseranregung für verschiedene Energiedichten unterhalb und oberhalb der irreversiblen Umwandlungsschwelle (Anregung und Abfrage bei  $\lambda = 800 \text{ nm}$ ). Der Startpunkt der Zeitachse wurde um 150 fs verschoben, um den Zeitbereich von  $-150 \text{ fs} < t < 1,4 \text{ ns}$  darstellen zu können.

### 5.3 Anregung bei $\lambda = 800$ nm - Abfrage bei $\lambda = 400$ nm

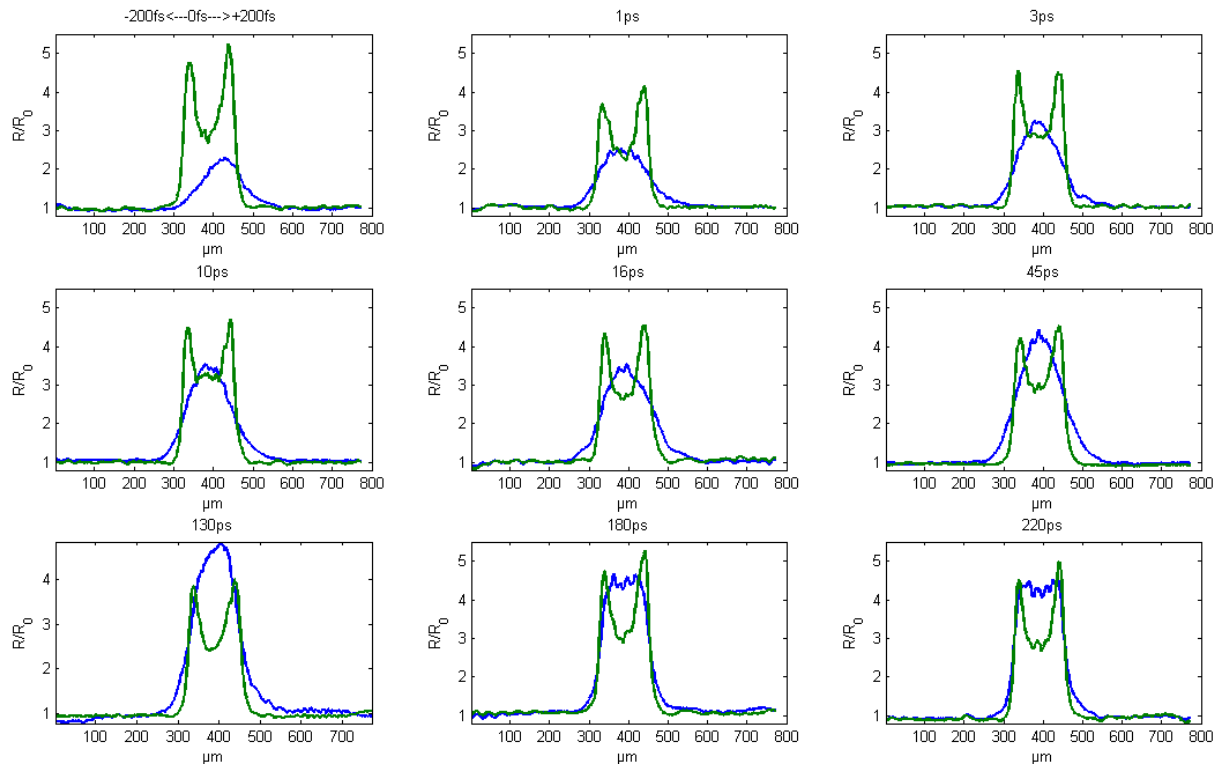
In diesem Abschnitt werden Ergebnisse der zeitaufgelösten Mikroskopie des laserinduzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von M-SmS bei Anregung mit  $\lambda = 800$  nm und Abfrage mit frequenzverdoppeltem Abfragestrahl ( $\lambda = 400$  nm) dargestellt. Abbildung 43 zeigt (analog zu Abbildung 33) zeitaufgelöste Bilder ( $R/R_0$ ) des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs zu ausgewählten Zeitpunkten  $0 < t < 180$  ps nach der Laseranregung. Der Endzustand, etwa drei Sekunden nach der Anregung, ist rechts unten dargestellt.



**Abbildung 43:** Zeitaufgelöste Mikroskopie des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von M-SmS bei  $\lambda = 800$  nm Anrege- und  $\lambda = 400$  nm Abfragewellenlänge. Dargestellt ist die Änderung des Reflexionsvermögens  $R/R_0$  zu verschiedenen Zeitpunkten (oben rechts) nach der Anregung mit  $F_0 = 250 \pm 50$  mJ/cm<sup>2</sup>. Die angegebenen Zeitpunkte beziehen den Pfeil links oben und eine Zeitachse läuft mit 160 fs/100  $\mu$ m von links nach rechts (Bildausschnitt: 420  $\mu$ m x 420  $\mu$ m).

horizontale Profile durch das Zentrum der zeitaufgelösten Bilder (blaue Linien) und der

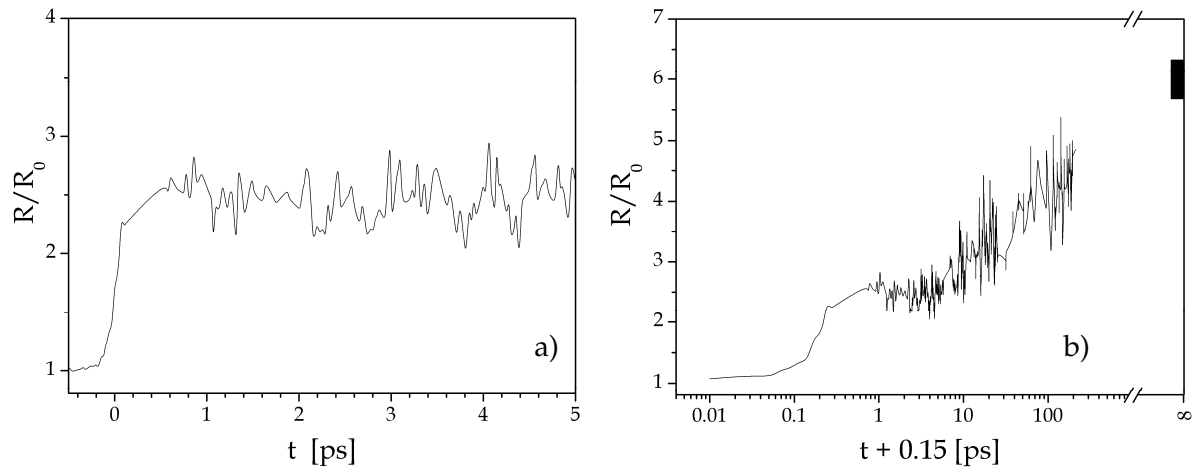
entsprechenden Bilder des Endzustands (grüne Linien) sind in Abbildung 44 (analog zu Abbildung 34) dargestellt. Die Anregungsenergiegedichte  $F_0$  beträgt im Zentrum ( $250 \pm 50$ ) mJ/cm<sup>2</sup> und die Dicke der umgewandelten Schicht liegt bei etwa 70 nm. Das Hauptmerkmal der nichtthermischen Materialantwort auf die Laseranregung ist ein starker Anstieg des Reflexionsvermögens bei  $\lambda = 400$  nm innerhalb der ersten 200 fs ( $R(t = 200 \text{ fs})/R_0 = 2 \dots 3$ ) bei wachsender Anregungsenergiegedichte. Die Aufnahme bei  $t = 0$  in Abbildung 43 zeigt diesen Anregungsprozess bei zeitlicher Koinzidenz von Anrege- und Abfragestrahl. Die Anregungsfront (Die Zeitachse läuft mit 160 fs/100  $\mu\text{m}$  von links nach rechts) erscheint hier nur aufgrund des deutlich kleineren räumlichen Anregungsgebietes weniger „steil“ als in Abbildung 33. Der Anregungsprozess dominiert die Dynamik des Reflexionsvermögens während der ersten Pikosekunden. Die Zeitskala des Anstiegs von  $R/R_0$  (200 fs) ist identisch mit dem schnellen Rückgang von  $R/R_0$  bei Abfrage mit  $\lambda = 800$  nm (vgl. Abbildung 39).



**Abbildung 44:** Horizontale Profile durch das Zentrum der zeitaufgelösten Bilder (blaue Linien) aus Abbildung 43, im Vergleich zur irreversiblen Änderung (grüne Linien) nach der Laseranregung (siehe Bildunterschrift in Abbildung 43).

Obwohl sich gegenüber der Messung bei  $\lambda = 800$  nm die Abfragetiefe von 26 nm auf 110 nm erhöht hat, bleibt der nichtthermische Anregungsprozesses ähnlich stark ausgeprägt. Ein oberflächennaher Effekt (wenige nm) kann daher ausgeschlossen werden. Unterhalb der

irreversiblen Umwandlungsschwelle ist der Anregungsprozess selbst bei  $t = 200$  ps (ähnlich wie bei der Abfrage mit  $\lambda = 800$  nm) noch nachweisbar. Um eine quantitative Aussage zur Dynamik des Reflexionsvermögens bei  $\lambda = 400$  nm treffen zu können, wurde die Zeitabhängigkeit von  $R/R_0$  für eine konstante Anregungsenergiedichte analysiert. Gut definierbar ist hier das Maximum des Reflexionsvermögens bei  $\lambda = 400$  nm (vgl. Abbildung 20), welches im Bild des Endzustands (Abbildung 43,  $t = 3$  s) einer Ellipse mit  $R/R_0 > 5$  entspricht. Die Schichtdicke beträgt dort (vgl. Abbildung 20) etwa 40 nm und die notwendige Anregungsenergiedichte liegt bei  $100 \text{ mJ/cm}^2$  (Abbildung 27). Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abbildung 45 dargestellt. Im Vergleich zu den Messungen in Abschnitt 5.2 ist die Streuung der Messwerte hier größer, da insgesamt weniger Verzögerungszeiten gemessen wurden und die umgewandelten Bereiche deutlich kleiner sind. Abbildung 45 a) zeigt, dass der Zeitbereich der ersten 5 ps nahezu vollständig vom nichtthermischen Anregungsprozess dominiert wird. Bei Abfrage mit  $\lambda = 800$  nm dominiert die Änderung des Reflexionsvermögens stets ein Prozess, der mit Zeitkonstanten zwischen 10...20 ps abläuft (vgl. Abbildung 40). Dieser Prozess ist hier nicht erkennbar. Einen Überblick über den Zeitverlauf des Reflexionsvermögens gibt Abbildung 45 b) durch eine halblogarithmische Darstellung der gemessenen Verzögerungszeiten.



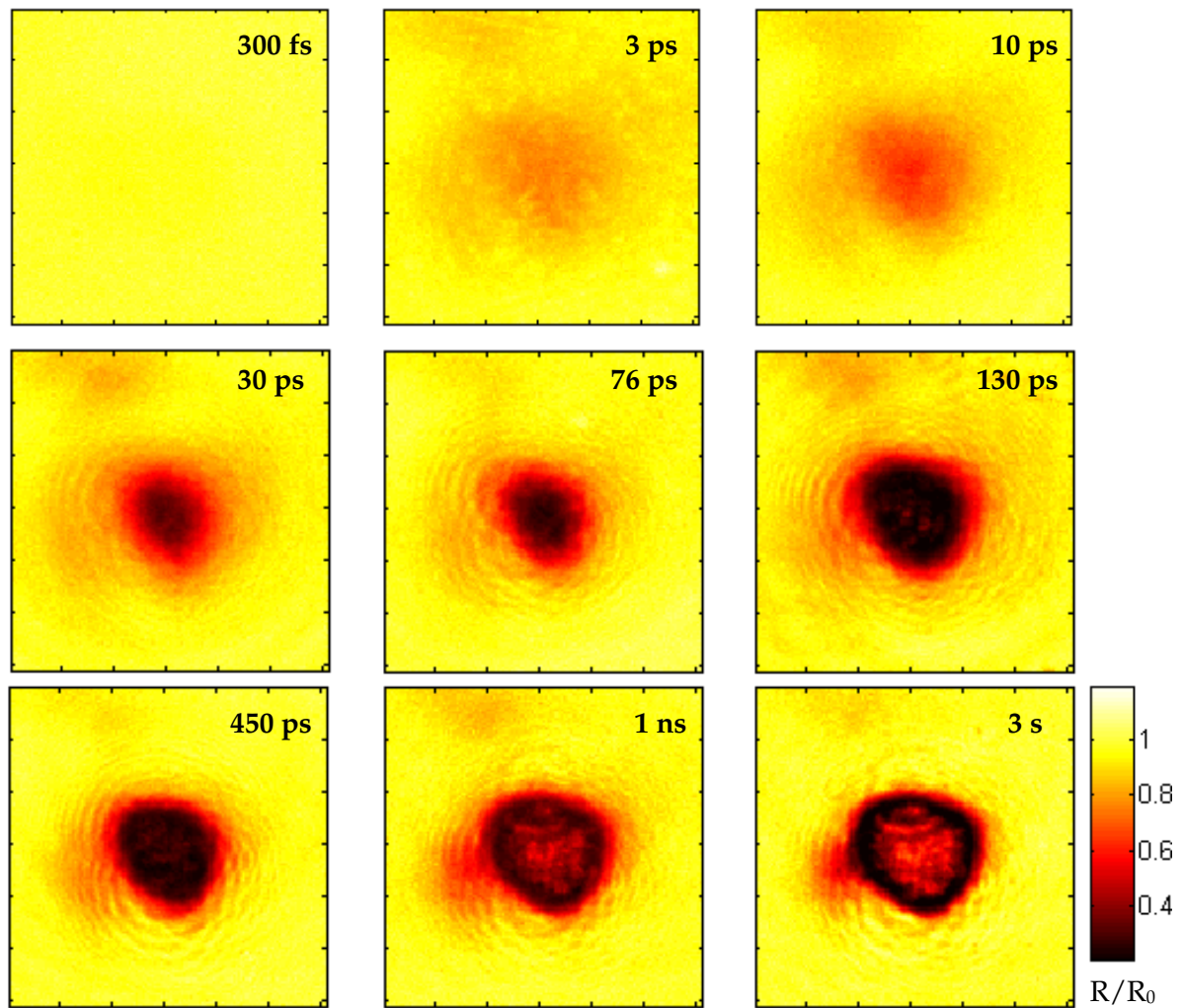
**Abbildung 45:** Dynamik des optischen Reflexionsvermögens  $R/R_0$  bei  $\lambda = 400$  nm während des laserinduzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von M-SmS. Die Anregung erfolgt bei  $\lambda = 800$  nm und mit  $F = 100 \text{ mJ/cm}^2$ .

Im Gegensatz zur Abfrage mit  $\lambda = 800$  nm verläuft hier die Änderung von  $R/R_0$  deutlich langsamer. Selbst bei  $t = 200$  ps ist das Maximum des irreversibel transformierten Bereiches noch nicht vollständig ausgeprägt. Unter Abfrage mit  $\lambda = 800$  nm sind, bei gleicher Anregungsenergiedichte, bereits nach 30 ps etwa 90 % der Änderungen abgeschlossen. Die Zeitkonstante des dominanten Umwandlungsprozesses liegt bei Abfrage mit  $\lambda = 400$  nm im Bereich von 150...250 ps und ist damit fast 10-mal höher als bei Abfrage mit  $\lambda = 800$  nm.

Die Ursache des unterschiedlichen Verhaltens kann aus dem veränderten Abfrageintervall der dielektrischen Funktion  $\varepsilon$  (bzw. deren Änderung beim Phasenübergang) abgeleitet werden. Bei  $\lambda = 800$  nm wird  $\varepsilon$  (M-SmS) vom Verhalten der freien Ladungsträger dominiert ( $\rightarrow$  metallisches Reflexionsvermögen). Aufgrund des Valenzübergangs verschwindet dieser Beitrag vollständig, da sich die Ladungsträgerdichte um zwei Größenordnungen bis auf  $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  verringert. Zusätzlich besteht Phasenübergang von M-SmS jedoch auch aus einer Expansion des angeregten Probenvolumens um 13,5 %. Infolge dieses Expansionsprozesses verringert sich z.B. das kubische Kristallfeld, welches die Lage und Aufspaltung der Interband-Übergänge bestimmt. Bei Abfrage des Reflexionsvermögens mit  $\lambda = 400$  nm liegt bereits eine direkte Abfrage dieser Zustände vor, da  $\varepsilon$  (M-SmS) hier gleichzeitig Beiträge freier und gebundener Elektronen (vgl. Abbildung 24) aufweist. Bei einer nichtthermischen Anregung des Phasenübergangs, der den Valenzübergang der Samarium-Ionen, die Expansion des Kristallvolumens bzw. eine Neuordnung des Gitters verlangt, können die beteiligten Prozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen (bzw. diese Prozesse sind nicht zwingend miteinander gekoppelt). Die bei Abfrage mit  $\lambda = 800$  nm gefundenen transienten Prozesse (Abschnitt 5.2), welche Zeitkonstanten von 150 fs, 400...700 fs und 10...20 ps aufweisen, beschreiben vor allem die Dynamik der Valenzübergänge der Samarium-Ionen. Letztere sind demnach bereits 30 ps nach der Anregung abgeschlossen. Der bei der Abfrage mit  $\lambda = 400$  nm dominante irreversible Umwandlungsprozess, welcher mit einer Zeitkonstante von 150...250 ps abläuft, wird hier mehr als struktureller Expansions- oder Ordnungsprozess interpretiert, welcher ebenso notwendig ist um die halbleitende Phase zu aufzubauen.

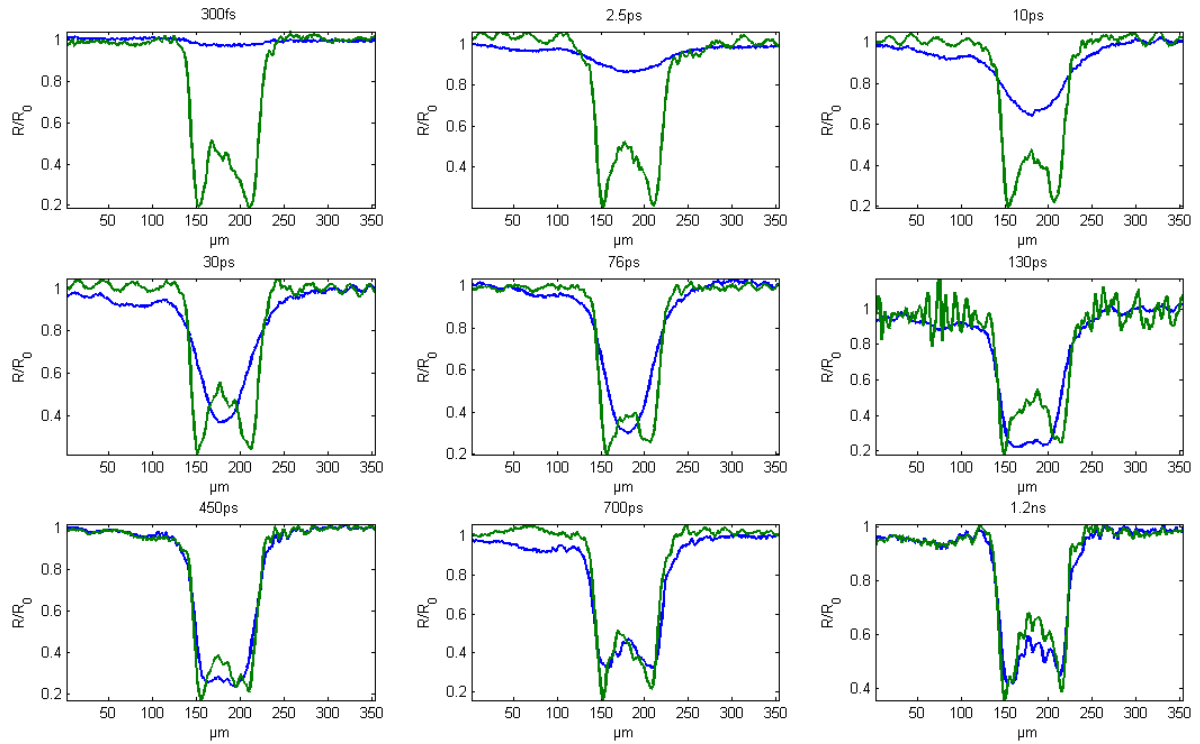
#### 5.4 Anregung bei $\lambda = 400$ nm - Abfrage bei $\lambda = 800$ nm

Um den experimentellen Teil der zeitaufgelösten Mikroskopie abzuschließen, wird in diesem Abschnitt die Anregung des Phasenübergangs mit frequenzverdoppeltem Anregestrah (  $\lambda = 400$  nm) vorgestellt. Im Vergleich zu 5.3 wurde im Wesentlichen nur die Position des BBO-Kristalls im Strahlengang verändert. Die Anregungsenergie  $F_0$  beträgt etwa  $100 \text{ mJ/cm}^2$ , und die Abfrage erfolgt bei  $\lambda = 800$  nm. Abbildung 46 zeigt zeitaufgelöste Bilder des Reflexionsvermögens von M-SmS während des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs. Die ausgewählten Zeitpunkte liegen im Zeitbereich von  $+300 \text{ fs} < t < 1 \text{ ns}$ . Zusätzlich wurde der Endzustand, etwa drei Sekunden nach der Anregung, dargestellt.



**Abbildung 46:** Zeitaufgelöste Mikroskopie des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von M-SmS bei  $\lambda = 400$  nm Anrege- und  $\lambda = 800$  nm Abfragewellenlänge. Dargestellt ist die Änderung des Reflexionsvermögens  $R/R_0$  zu verschiedenen Zeitpunkten (oben rechts) nach der Anregung. (Bildausschnitt:  $210 \mu\text{m} \times 210 \mu\text{m}$ ,  $F_0 = 100 \text{ mJ/cm}^2$ )

Die horizontalen Profile der zeitaufgelösten Bilder (blaue Linien) und der entsprechenden Bilder des Endzustands (grüne Linien) sind in Abbildung 47 (analog zu den Abbildungen 34 und 44) dargestellt.



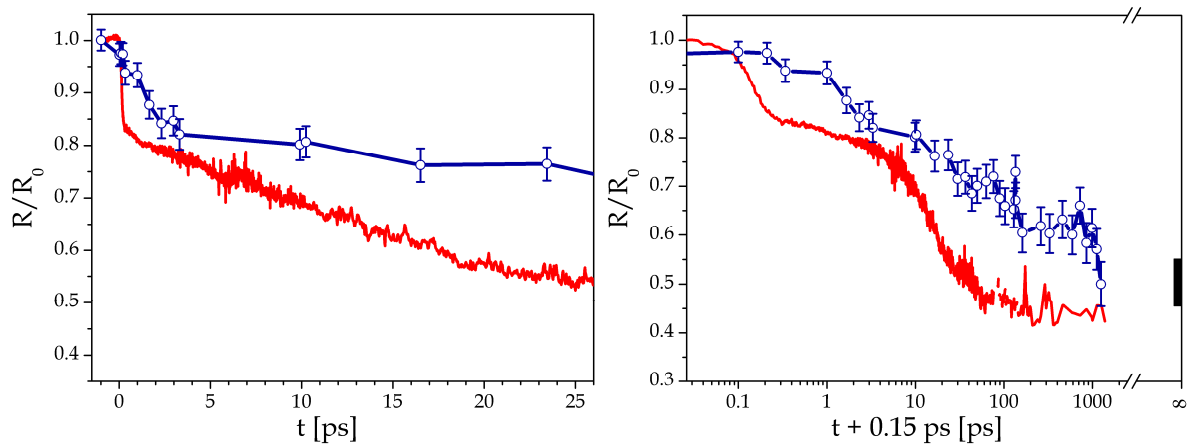
**Abbildung 47:** Horizontale Profile durch das Zentrum der zeitaufgelösten Bilder aus Abbildung 46 (blaue Linie) im Vergleich zur irreversiblen Änderung (grüne Linie) nach der Laseranregung (siehe Bildunterschrift in Abbildung 46).

Bei Anregung des Phasenübergangs mit  $\lambda = 400$  nm können, aufgrund der höheren Eindringtiefe von 110 nm, sehr leicht tiefere Schichten umgewandelt werden. Dieser Effekt ist anhand der horizontalen Profile (Abbildung 47) sichtbar. Das Reflexionsvermögen des umgewandelten Bereichs fällt in Richtung des Anregungszentrums (steigende Anregungsenergie) bis auf  $R/R_0 = 0,2$  ab und steigt danach bis auf  $R/R_0 = 0,6$  an. Nach dem verwendeten Modell des Reflexionsvermögens (Gleichung (4.5...4.10)) wird im Zentrum eine Tiefe von 120 nm umgewandelt. Bei Anregung mit  $\lambda = 800$  nm wurden Umwandlungstiefen von 70 nm kaum überschritten (vgl. Abbildung 34). Das auffälligste Merkmal bei Anregung des Phasenübergangs mit  $\lambda = 400$  nm ist das nahezu<sup>17</sup> vollständige Fehlen eines schnellen Anregungsprozesses ( $t = 0 \dots 200$  fs). Letzterer dominiert die Dynamik des Reflexionsvermögens bei Anregung mit

<sup>17</sup> Für  $t = 0 \dots 300$  fs erfolgt im Zentrum der Anregung ein Rückgang von  $R/R_0$  auf  $\approx 0,97$  (Abbildung 47, links oben).



$\lambda = 800$  nm während der ersten Pikosekunden. Erst für  $t = 1...3$  ps wird auf den transienten Aufnahmen ein großflächiger Rückgang von  $R/R_0$  auf  $0,7...0,9$  sichtbar. In einem räumlich deutlich kleineren Gebiet erfolgt mit fortschreitender Zeitdauer der irreversible Phasenübergang. Die zeitliche Ausbildung der irreversiblen Änderung wird in Abhängigkeit der Anregungsenergie durch die transienten Profile (blaue Linien) in Abbildung 47 verdeutlicht. Im Zentrum der Anregung ( $F_0 = 100$  mJ/cm<sup>2</sup>) durchläuft  $R/R_0$  ein Minimum bei  $t \approx 100$  ps und nähert sich nach  $t \approx 500$  ps dem Endwert. Auch bei geringeren Umwandlungstiefen (z. B. in der Nähe des lokalen Minimums bei  $R/R_0 = 0,2$ ) verläuft der Valenzübergang deutlich langsamer als bei Anregung mit  $\lambda = 800$  nm. Dort wurde dieses Minimum bereits nach  $t = 20...30$  ps durchlaufen. Das zeitliche Durchlaufen eines Minimums von  $R/R_0$  (auch bei Anregung mit  $\lambda = 800$  nm) spricht für ein kontinuierlichen Anwachsen der Schichtdicke beim Valenzübergang (vgl. die Schichtdickenabhängigkeit des Reflexionsvermögens in Abbildung 20). Die Geschwindigkeit des Valenzübergangs von M-SmS ist demnach stark von der Anregungswellenlänge abhängig (vgl. Abschnitt 5.5.2). Zur Veranschaulichung der veränderten Dynamik wurde in Abbildung 48 das zeitaufgelöste Reflexionsvermögen  $R/R_0$  bei Anregung mit  $\lambda = 400$  nm (blaue Linie,  $F = 25$  mJ/cm<sup>2</sup>) und bei Anregung mit  $\lambda = 800$  nm (rote Linie,  $F = 60$  mJ/cm<sup>2</sup>) verglichen.



**Abbildung 48:** Dynamik des optischen Reflexionsvermögens  $R/R_0$  bei  $\lambda = 800$  nm während des laserinduzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von M-SmS. Die Anregung erfolgte bei  $\lambda = 800$  nm und  $F = 60$  mJ/cm<sup>2</sup> (rot) bzw. bei  $\lambda = 400$  nm und  $F = 25$  mJ/cm<sup>2</sup> (blau). Die irreversible Änderung des Reflexionsvermögens liegt für beide Kurven bei  $R/R_0 = 0,5 \pm 0,05$ .

Obwohl bei Anregung mit  $\lambda = 400$  nm kein „ultraschneller“ Rückgang von  $R/R_0$  stattfindet, durchläuft die Dynamik des Reflexionsvermögens auch hier zwei Stufen. Die erste Stufe wird mit einer Änderung von  $R/R_0 = 0,8...0,7$  erreicht und erfolgt bei Anregung mit  $\lambda = 400$  nm auf einer Zeitskala von  $2...3$  ps (Abbildung 48 a), blaue Linie). Bei Anregung mit  $\lambda = 800$  nm

wurde diese Stufe stets bereits nach 200 fs erreicht (rote Linie). Der sich anschließende monotone Rückgang auf den Endwert (hier  $R/R_0 = 0,5 \pm 0,05$ ) stellt die 2. Stufe des Valenzübergangs dar. Die Zeitkonstante dieses Prozesses vergrößert sich bei Anregung mit  $\lambda = 400$  nm gegenüber der Anregung mit  $\lambda = 800$  nm von  $\tau = 10 \dots 20$  ps auf  $\tau = 150 \dots 250$  ps (Abbildung 48 b)).

Die Ursache der dramatischen Dynamikänderung liegt in dem fundamental unterschiedlichen elektronischen Zustand von M-SmS nach der Absorption der  $\lambda = 400$  nm Strahlung begründet. Der Valenzzustand von M-SmS wird durch die Besetzungswahrscheinlichkeit der entarteten 4f-Zustände bei  $E_F$  bestimmt. Während bei Anregung mit  $\lambda = 800$  nm ein direkter Zugriff auf diese Zustände möglich ist, werden die 4f-Zustände bei Anregung mit  $\lambda = 400$  nm nicht direkt angeregt. Hier (bei 3,1 eV) liegt der Bereich der direkten S 3p Valenzband-  $\rightarrow$  Sm 6s-5d Leitungsbandanregungen (vgl. Abbildung 5 bzw. 24). Die Anregung bei  $\lambda = 400$  nm erzeugt demnach zunächst hohe Anzahl von Elektron-Loch-Paaren in den betreffenden Bändern. Die Wechselwirkung mit 4f-Zuständen erfolgt erst über nachfolgende Prozesse. Das verspätete Einsetzen der ersten Stufe des Phasenüberganges ( $R/R_0 = 0,8 \dots 0,7$ ) bei  $t = 2 \dots 3$  ps ist somit durch eine indirekte Anregung der 4f-Zustände über die erzeugten Elektron-Loch-Paare erklärbar.

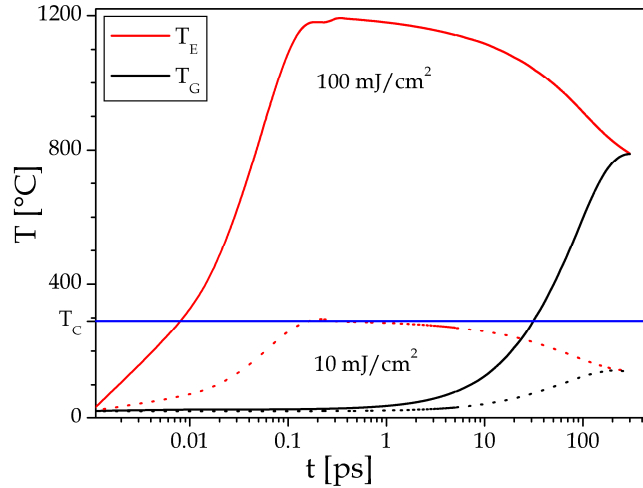
## 5.5 Physikalische Diskussion

In diesem Kapitel erfolgt eine zusammenfassende physikalische Interpretation der experimentellen Ergebnisse zur zeitaufgelösten Mikroskopie des laserinduzierten Phasenübergangs von M-SmS.

### 5.5.1 Anregungsprozess

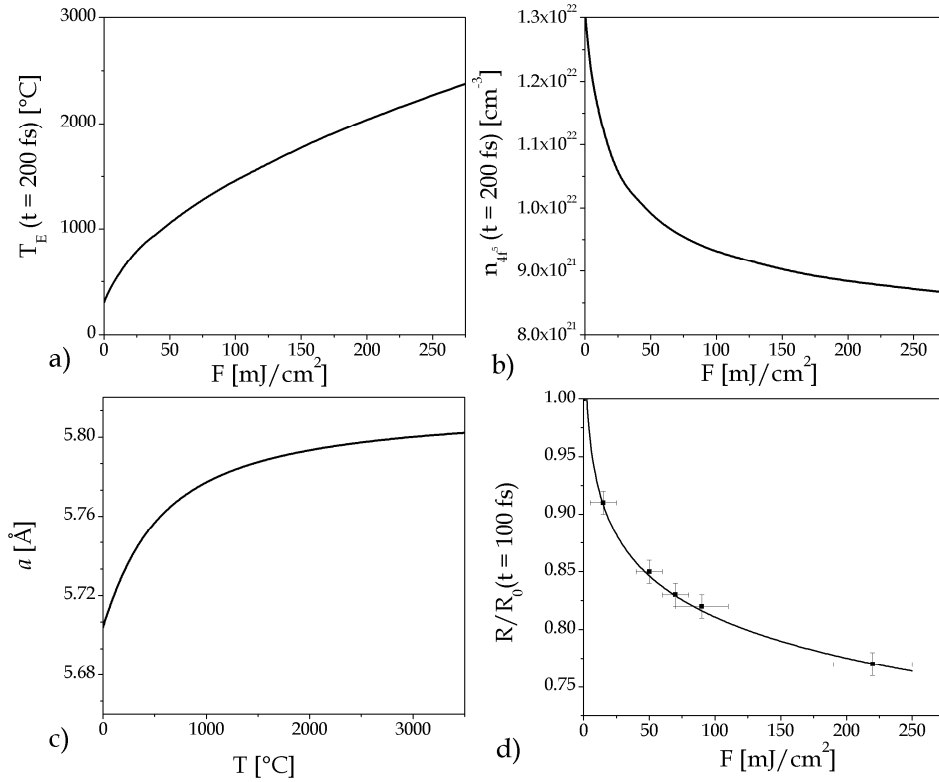
Dieser Abschnitt diskutiert die erste Stufe des Phasenüberganges, welche sich bei Anregung von M-SmS mit  $\lambda = 800$  nm in einer „ultraschnellen“ ( $t = 0 \dots 200$  fs) Änderung des Reflexionsvermögens auf  $R/R_0 > 2 \dots 2,5$  (bei  $\lambda = 400$  nm) bzw.  $R/R_0 = 0,8 \dots 0,7$  (bei  $\lambda = 800$  nm) äußert. Das transiente Reflexionsvermögen zeigt bei  $t = 100$  fs (Abschnitt 5.2.1) eine Energiedichteabhängigkeit mit starkem Sättigungscharakter (Abbildung 35) und eine Zeitverzögerung oder zeitliche Nichtlinearität von 25...50 fs. Das bei Anregung mit  $\lambda = 400$  nm verspätete ( $t = 2 \dots 3$  ps) Erreichen dieser Stufe wurde mit dem indirekten Zugriff auf die 4f-Zustände nahe der Fermi-Kante erklärt. Bei Anregung mit  $\lambda = 800$  nm erfolgt die direkte Anregung der Elektronen im Leitungsband und der 4f-Zustände nahe der Fermi-Kante. Zunächst wird die Dynamik der Elektronen- und Gittertemperatur von M-SmS mit Hilfe der TTM-Berechnungen diskutiert. Abbildung 49 zeigt die zeitliche Entwicklung von der Elektronentemperatur  $T_E$

(rot) und der Gittertemperatur  $T_G$  (schwarz) auf der Oberfläche ( $z = 0$ ) von M-SmS, bei Anregung mit  $\lambda = 800$  nm (siehe Abschnitt 4.6). Die Anregungsenergiedichte liegt unterhalb (Punkte,  $\lambda = 800$  nm,  $F = 10$  mJ/cm<sup>2</sup>) bzw. oberhalb (durchgezogene Linie,  $\lambda = 800$  nm,  $F = 100$  mJ/cm<sup>2</sup>) der irreversiblen Umwandlungsschwelle  $F_{th} = 25$  mJ/cm<sup>2</sup>.



**Abbildung 49:** Zeitliche Entwicklung der Elektronen- ( $T_E$ ) und Gittertemperatur ( $T_G$ ) an der Oberfläche von M-SmS nach Anregung mit  $\lambda = 800$  nm nach dem Zweitemperaturmodell (TTM). Die Anregungsenergiedichten liegen unterhalb (Punkte,  $F = 10$  mJ/cm<sup>2</sup>) bzw. oberhalb (Linie,  $F = 100$  mJ/cm<sup>2</sup>) der irreversiblen Umwandlungsschwelle ( $F_{th} = 25$  mJ/cm<sup>2</sup>). Die blaue Linie zeigt die kritische Temperatur  $T_c = 290$  °C von M-SmS bei quasi-stationärer Temperaturerhöhung an (Kapitel 3).

Die nichtthermische Verteilung der Elektron-Loch-Paare thermalisiert hier bei  $t = 0 \dots 200$  fs und die Fermi-Verteilung erreicht auf dieser Zeitskala Temperaturen von  $T_E = 250 \dots 1200$  °C. Im Vergleich zu gewöhnlichen Metallen ist der Anstieg von  $T_E$  bei M-SmS relativ gering. Ursache dafür ist die ungewöhnlich hohe Wärmekapazität der Elektronen [Bader1973], welche aus einer großen Zustandsdichte (4f-Zustände) nahe der Fermi-Energie resultiert. Das Gitter der Ionen ist zu diesem Zeitpunkt noch „kalt“ ( $T_G = 23$  °C) und beide Systeme stehen im extremen thermischen Ungleichgewicht ( $T_E \gg T_G$ ). Den Verlauf der Energiedichteabhängigkeit der Oberflächentemperatur zeigt Abbildung 50 a) für M-SmS bei  $t = 200$  fs. Die Erhöhung von  $T_E$  hat, nach dem in Abschnitt 3.2.5 verwendeten Valenzmodell, dramatische Auswirkungen auf den Valenzzustand der Samarium-Ionen. Die relative Besetzung der  $\text{Sm}^{2+}$  und  $\text{Sm}^{3+}$  Niveaus verschiebt sich bei Vorliegen einer heißen Fermi-Verteilung deutlich zugunsten von  $\text{Sm}^{2+}$  (diese Verschiebung erklärt z. B. die Änderung der Gitterkonstante von M-SmS bei Temperaturänderung).



**Abbildung 50:** a) Durch TTM-Berechnungen ermittelte Oberflächentemperatur  $T_E$  vom M-SmS zum Zeitpunkt  $t = 200$  fs nach der Laseranregung mit  $\lambda = 800$  nm in Abhängigkeit der Anregungsenergiedichte  $F$ . b) Durch ein Fluktuationsmodell (Abschnitt 3.2.5) und unter Annahme der Oberflächentemperatur  $T_E$  aus b) berechnete Dichte der  $Sm\ 4f^5$ -Zustände  $n_{4f^5}$  in Abhängigkeit der Anregungsenergiedichte  $F$ . c) Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante nach dem Fluktuationsmodell (Abschnitt 3.2.5). d) Energiedichteabhängigkeit des zeitaufgelösten Reflexionsvermögens  $R/R_0$  von M-SmS bei  $t = 100$  fs und  $\lambda = 800$  nm (vgl. Abschnitt 5.2.1).

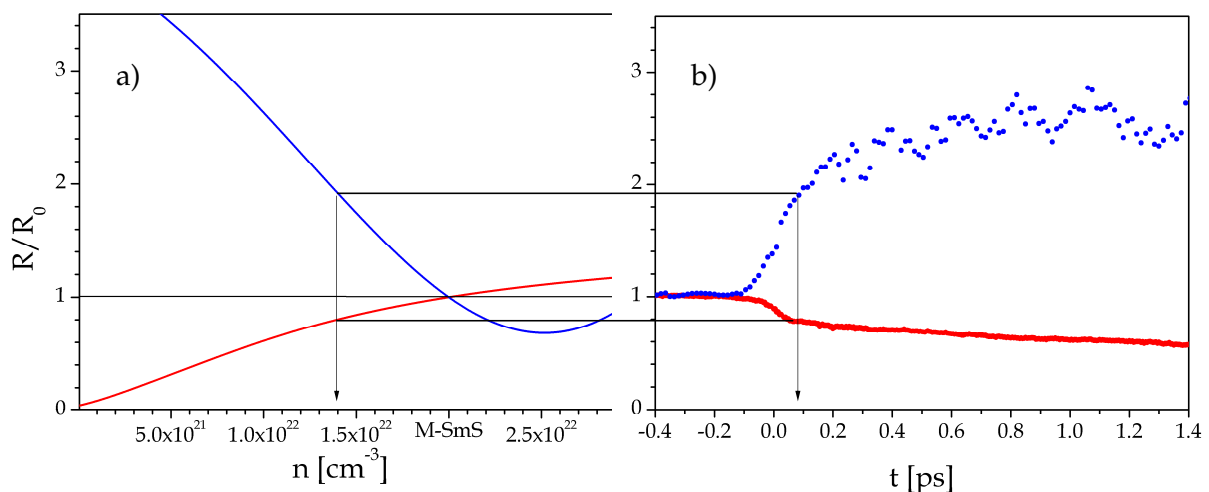
Die mit den Gleichungen (3.10)... (3.13) aus dem Valenzparameter  $\sigma(T)$  und der Anzahlldichte der 4f-Niveaus ( $n_{4f} = 1,88 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ) berechnete Temperaturabhängigkeit der Dichte besetzter  $Sm^{3+}$  Niveaus

$$n_{4f^5} = \sigma(T) \cdot n_{4f} \quad (5.8)$$

lässt sich über die TTM-Berechnungen der Oberflächentemperatur  $T_E$  bei  $t = 200$  fs auch in Abhängigkeit der Anregungsenergiedichte  $F$  darstellen (Abbildung 50 b)). Demnach finden innerhalb der ersten 200 fs  $\approx 5 \cdot 10^{21}$  Valenzübergänge der Art  $Sm^{3+} + e^- \rightarrow Sm^{2+}$  pro  $\text{cm}^{-3}$  statt. Das angeregte Probenvolumen zeigt demzufolge einen schnellen Rückgang der Dichte freier Ladungsträger  $n$ , welcher mit steigender Anregungsenergiedichte einem Grenzwert von  $n/n_0 = 0,75$  nähert. Das ungewöhnliche Sättigungsverhalten von  $R/R_0$  kann hier folglich durch einen Rückgang der Ladungsträgerdichte aufgrund nichtthermischer Valenzübergänge aus

den TTM- und Valenzmodellberechnungen erklärt werden (vgl. Abbildung 50 b) und d)). Bei einer nichtthermischen Anregung von Valenzübergängen liegt nach  $t < 100$  fs auch aufgrund der Entkopplung der Elektronen von Kristallgitter ein sehr ungewöhnlicher Materiezustand vor. Der Radius der Sm-Ionen wächst, das Kristallvolumen besitzt jedoch keine Zeit zur Expansion. Das Material (M-SmS) ist demnach stark überhitzt und steht unter einem enormen Druck. Abbildung 50 c) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante  $a$ . Der elektronisch induzierte Druck entspricht bei  $t = 200$  fs einer Volumenkompression des Gitters von 5 % (bei  $F = 250$  mJ/cm<sup>2</sup>).

Um den Zusammenhang zwischen Ladungsträgerdichte und Reflexionsvermögen quantitativ zu untersuchen, zeigt Abbildung 51 a) die Änderung von  $R/R_0$  bei  $\lambda = 800$  nm (rote Linie) und  $\lambda = 400$  nm (blaue Linie) in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte  $n$ .



**Abbildung 51:** Rückgang der Ladungsträgerdichte  $n$  durch „ultraschnelle“ Valenzübergänge in M-SmS. a) Berechnete Änderung des Reflexionsvermögens  $R/R_0$  einer 70 nm dünnen M-SmS Schicht mit modifizierter Ladungsträgerdichte auf M-SmS Substrat bei  $\lambda = 800$  nm (rot) und  $\lambda = 800$  nm (blau). b) Gemessene Änderung des zeitaufgelösten Reflexionsvermögens  $R/R_0$  von M-SmS bei Anregung mit  $\lambda = 800$  nm und Abfrage bei  $\lambda = 800$  nm (rot) bzw.  $\lambda = 400$  nm (blau). Die Anregungsenergie beträgt in beiden Fällen  $200 \pm 40$  mJ/cm<sup>2</sup> (vgl. Abschnitt 5.2 und 5.3).

Die Berechnung erfolgte auf Grundlage des Dünnschichtmodells des Reflexionsvermögens (Abschnitt 4.2), unter Annahme einer 70 nm dünnen homogen angeregten M-SmS Schicht<sup>18</sup> auf M-SmS Substrat und unter Verwendung der experimentellen Parameter (p-Polarisation, 26 ° Einfallswinkel). Die Berechnung der dielektrischen Funktion der angeregten M-SmS

<sup>18</sup> Mit  $d = 70$  nm wurde die Eindringtiefe der absorbierten Energie abgeschätzt (vgl. Abschnitt 4.6).

Schicht erfolgte in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte mit Gleichung (4.12). Der Beitrag der gebundenen Elektronen zur dielektrischen Funktion wurde als konstant angenommen. Vergleicht man beide Kurven mit den Messergebnissen<sup>19</sup> (Abbildung 51 b)), so deuten beide Ergebnisse übereinstimmend auf einen Rückgang der Ladungsträgerdichte  $n$  von  $2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  auf  $n(t = 100\text{fs}) = 1,4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Somit passen Energiedichteabhängigkeit und Amplitude des zeitaufgelösten Reflexionsvermögens  $R/R_0$  nahezu perfekt auf die Ergebnisse des Valenzmodells. Folglich entstehen bei Anregung von M-SmS mit infraroten Femtosekunden-Impulsen im angeregten Volumen sehr schnell ( $\approx 100 \text{ fs}$ ) eine große Anzahl ( $> 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) nichtthermischer Valenzübergänge. Das Szenario der nichtthermischen Valenzübergänge zeigt auch eine mögliche Erklärung des beobachteten „weißen Leuchtens“ der Luft vor der Probe bei der Umwandlung. Aufgrund der schnellen Ladungsträgerverarmung könnten kurzzeitig große elektrische Feldgradienten in der Probenoberfläche entstehen. Möglicherweise sind diese so hoch, dass Elektronen aus der Probe herausgeschleudert werden und über eine Wechselwirkung mit der Luft das beobachtete Leuchten und den gemessenen Stromfluss vor der Probe (Abschnitt 4.5) verursachen.

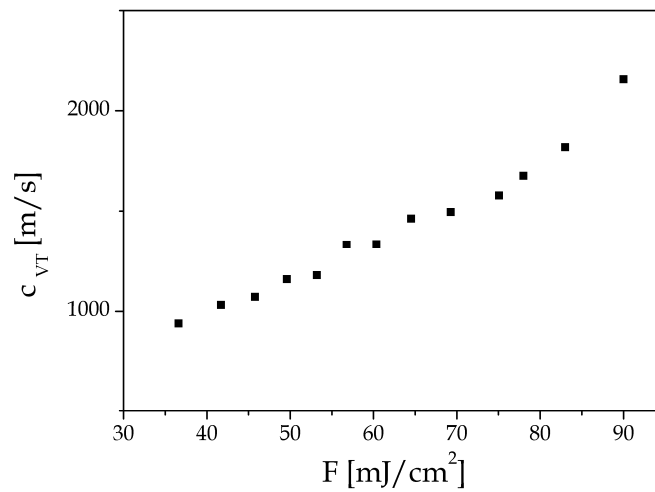
### 5.5.2 Geschwindigkeit des Valenzübergangs

An dieser Stelle wird die Dynamik des vollständigen Valenzübergangs der Probe diskutiert, welcher bei Abfrage mit  $\lambda = 800 \text{ nm}$  gemessen wurde. Der dominante Umwandlungsprozess besitzt bei Anregung mit  $\lambda = 800 \text{ nm}$  eine Zeitkonstante von  $10 \dots 20 \text{ ps}$  und hängt selbst stark von der Anregungsenergiedichte ab. Da die Schwellenergiedichte  $F_{th}$  dieses Pikosekunden-Prozesses (vgl. Abbildung 42) identisch mit der des gesamten Phasenübergangs ist ( $F_{th} = 25 \text{ mJ/cm}^2$ ), kann vermutet werden, dass die zur Anregung des Phasenübergangs notwendige latente Wärme vor allem für den Valenzübergang der Samarium-Ionen verwendet wird. Phasenübergänge 1. Ordnung beginnen typischerweise durch Keimbildung an der Oberfläche und breiten sich über heterogenes Schichtdickenwachstum in die Tiefe aus. Dieses Verhalten wurde bei schnellen laserinduzierten Schmelzvorgängen [z. B. Buck1984, Sok2001, Sok1998c] gefunden. Die Geschwindigkeit der Schmelzfront steigt dort mit dem Grad der Überhitzung und eine Obergrenze ist durch die longitudinale Schallgeschwindigkeit gegeben. Da beim Phasenübergang von M-SmS neben der Existenz einer latenten Wärme auch das zeitliche Durchlaufen eines Minimums von  $R/R_0$  (Abschnitt 5.2 und 5.4) für ein Anwachsen der Dicke

---

<sup>19</sup> Die Anregung erfolgte mit  $\lambda = 800 \text{ nm}$ , und die Energiedichte beträgt für beide Kurven  $200 \pm 40 \text{ mJ/cm}^2$  (vgl. Abschnitt 5.2 und 5.3).

spricht, wird hier ebenfalls angenommen, dass sich der Valenzübergang durch heterogenes Schichtdickenwachstums in die Tiefe ausbreitet. Die Geschwindigkeit des Valenzübergangs kann über  $c_{VT} = d/\tau_2$  aus der Zeitkonstante  $\tau_2$  (vgl. Abbildung 42) und der berechneten Schichtdicke  $d$  des Endzustands (Abbildung 20 und 27) berechnet werden. Die ermittelte Geschwindigkeit (Abbildung 52) steigt mit der Anregungsenergiedichte von 900 m/s auf 2200 m/s, bleibt aber stets unterhalb der longitudinalen Schallgeschwindigkeit  $c_L \approx 4500$  m/s von M-SmS (berechnet aus [Dern1976]). Bei Anregung des Phasenübergangs mit  $\lambda = 400$  nm ( $F = 25 \dots 100$  mJ/cm<sup>2</sup>) verringert sich die Geschwindigkeit stark auf 200...300 m/s. Vermutlich sinkt hier der Grad der Überhitzung des Materials aufgrund der erhöhten Zeitkonstante der nichtthermischen Valenzübergänge (2...3ps).



**Abbildung 52:** Berechnete Geschwindigkeit des Valenzübergangs der Samarium-Ionen in Abhängigkeit der Anregungsenergiedichte  $F$  bei Anregung von M-SmS mit  $\lambda = 800$  nm.

## 6 Zeitaufgelöste Röntgenbeugung

Im vorherigen Kapitel wurde die Dynamik des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von M-SmS durch zeitaufgelöste Messung optischer Eigenschaften (Reflexionsvermögen) bestimmt. Die Wechselwirkung der Strahlung erfolgt hier vorwiegend mit Elektronen aus dem Valenz- und Leitungsband. Da sich beim Phasenübergang, aufgrund des Valenzübergangs und der Expansion des Gitters, die Besetzung und die energetische Lage beider Bänder stark ändern, sind die optischen Messungen prinzipiell empfindlich auf den gesamten Umwandlungsprozess. Dennoch ist mit dieser Methode keine direkte Unterscheidung zwischen elektronischen und strukturellen Prozessen des Phasenübergangs möglich. Laserinduzierte Prozesse sind in der Regel zunächst rein elektronischer Natur und resultierende strukturelle Prozesse müssen sorgfältig von elektronischen unterschieden werden. Dies ist beispielsweise durch Messung nichtlinearer optischer Eigenschaften (z. B. nichtthermisches Schmelzen, [Shank1983]) oder des polarisationsabhängigen Reflexionsvermögens (z. B. kohärente optische Phononen, [Cho1990]) möglich. Strukturelle Prozesse können z. B. eine Expansion, Kompression, Schwingung, Verspannung, Symmetrieänderung oder Unordnung bzw. Ordnung des Kristallgitters bewirken. All diese Prozesse sind prinzipiell durch Verwendung von Röntgenstrahlung unterscheidbar, da Röntgenstrahlung, im Gegensatz zur optischen Strahlung, auch an Innerschalenelektronen gestreut wird. Letztere halten sich innerhalb der Atomradien auf und definieren die Struktur des Materials. Durch genaue Vermessung möglichst vieler Röntgenstrahlinterferenzen (Reflexe) sind selbst sehr kleine Veränderungen des Kristallgitters nachweisbar. Eine strukturelle Analyse des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von SmS durch temperaturabhängige Messung des {004}-Reflexes wurde in Kapitel 3 vorgestellt. In diesem Kapitel wird versucht, die strukturelle Dynamik des laserinduzierten Phasenübergangs von M-SmS durch ein Laser-Anrege/Röntgen-Abfrage-Experiment mit subpikosekunden Zeitauflösung zu aufzuklären.

### 6.1 Experimenteller Aufbau

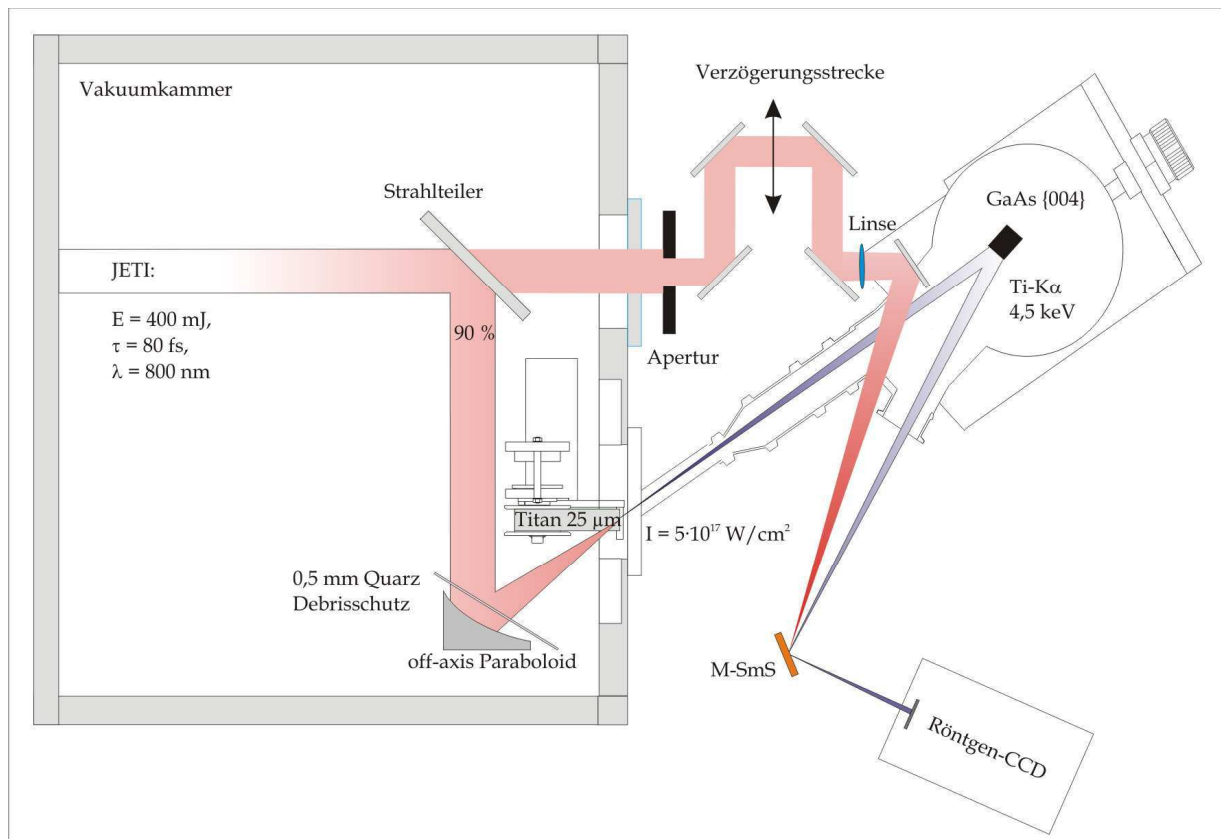
Das Experiment wurde am JETI<sup>20</sup> [Zie2001] des Instituts für Optik und Quantenelektronik der Friedrich-Schiller-Universität Jena durchgeführt. Das verwendete Titan: Saphir Lasersystem basiert auf dem Prinzip der CPA und generiert Laserpulse mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 795 \text{ nm}$ , einer Pulsdauer von 80 fs und einer Pulsenergie von 1 J, bei einer Wiederholrate

---

<sup>20</sup> Jenaer multi-Terawatt Titan:Saphir Laser



von 10 Hz. Der Aufbau des Experiments ist schematisch in Abbildung 53 dargestellt.



**Abbildung 53:** Experimenteller Aufbau des zeitaufgelösten Laser-Anregung/Röntgen-Abfrage-Experiments zur Messung der Dynamik des laserinduzierten Phasenübergangs von M-SmS ( $\lambda_{\text{Anregung}} = 800 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Abfrage}} = 0,275 \text{ nm}$  (Ti- $K_{\alpha}$ )).

Ein Strahlteiler spaltet den Laserpuls mit einem Energieverhältnis von 90:10 auf. Der intensivere Teil des Pulses (90 %) wird einem „off-axis“ Paraboloidspiegel auf ein 25  $\mu\text{m}$  dünnes Titanband fokussiert, welches von einem an der FSU-Jena entwickelten Rollensystem geführt wird [Mor2003]. Der Fokusbereich auf dem Titanband beträgt etwa 20  $\mu\text{m}$ . Die Absorption des Laserpulses auf der Oberfläche führt zur Entstehung eines heißen Plasmas [Gibbon1996] und im Laserfeld beschleunigte hochenergetische Elektronen werden durch inelastische Stöße im Festkörper gebremst. Die dort erzeugte Röntgenstrahlung (hier Ti- $K_{\alpha}$ ) kann zur Untersuchung der strukturellen Dynamik von Festkörpern auf subpikosekunden Zeitskalen verwendet werden. Die Röntgenpulsdauer liegt, mit dem hier verwendeten Aufbau, bei 100...350 fs [Reich2000, Feurer2001]. Die Emission der  $K_{\alpha}$ -Strahlung erfolgt isotrop und die in Richtung der optischen Achse des Lasers emittierte Strahlung wird zur Röntgenbeugung verwendet. Die Röntgenquelle selbst liegt nahe der Kammerwand und kann über den {004}-Reflex eines torisch gebogenen GaAs-Kristalls monochromatisiert werden. Über ein Polyimid (Kapton) Fenster wird Ti- $K_{\alpha 1}$  Strahlung auf die zu untersuchende Probe abgebildet. Eine mit

der Vakuumkammer verbundene Kristallkammer dient der Abschirmung von Streu- und Bremsstrahlung und der Verkürzung der Luftwege (Absorption von  $\text{Ti-K}_{\alpha 1}$  an Luft). Eine polierte M-SmS Probe kann im Fokus der Röntgenoptik über Schrittmotoren senkrecht bzw. waagrecht zur Oberfläche verschoben werden. Weiterhin können alle relevanten Drehungen und Verschiebungen von Röntgenoptik und Probe über Schrittmotoren realisiert werden. Die Aufnahme der Röntgenreflexe (S-SmS {002} und M-SmS {002}) erfolgte mit einer rückseitig beleuchteten Röntgen-CCD<sup>21</sup>. Die Pixelgröße der Kamera beträgt 26  $\mu\text{m}$  und die Quanteneffizienz liegt für  $\text{Ti-K}_{\alpha}$  Strahlung bei etwa 90 % [Zamp2007, Käm2004]. Mit dem schwächeren der beiden Laserimpulse erfolgt die Anregung der Probe. Die Energie des Anregungsimpulses konnte zusätzlich durch eine Aperturblende verringert werden. Nach Durchlaufen einer variablen Verzögerungsstrecke wird der Anregestrahl mit einer Quarzlinse ( $f = 250 \text{ mm}$ ) auf die M-SmS Probe fokussiert. Der Winkel zwischen Anrege- und Abfragestrahl beträgt  $< 10^\circ$ , sodass die dadurch verursachte Verringerung der Zeitauflösung vernachlässigbar ist ( $< 50 \text{ fs}$ ). Die zeitliche Überlagerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls (Zeitnullpunkt) konnte jederzeit und ohne wesentliche Veränderung des experimentellen Aufbaus (auch unter Vakuum) überprüft werden. Dazu wurde die Probe durch einen BBO-Kristall ersetzt. Der vor dem Strahlteiler abgeschwächte Hauptpuls wurde über den gebogenen Kristall auf den BBO-Kristall fokussiert und räumlich mit dem Anregungspuls überlagert. Letzteres wurde über eine Abbildung der Probenoberfläche mit einer CCD-Kamera überprüft. Der Zeitnullpunkt wurde während der gesamten Messphase mehrmals überprüft, blieb jedoch stets unverändert (Messgenauigkeit:  $\pm 50 \text{ fs}$ ).

## 6.2 Röntgenoptik

Der zur Fokussierung der  $\text{Ti-K}_{\alpha}$  Strahlung verwendete torisch gebogene GaAs-Kristall wurde in der Arbeitsgruppe „Röntgenoptik“ der FSU-Jena hergestellt. Der Einsatz einer vorgeschalteten Röntgenoptik ist bei zeitaufgelösten Röntgenbeugungs-Experimenten nicht zwingend notwendig [Barg2004, Kor2006, Braun2007], bietet aber hier eine Reihe von Vorteilen:

1. Die Probe wird nicht von der primären Quellemission (z. B. Bremsstrahlung, Fluoreszenzstrahlung) beleuchtet und der Detektor kann räumlich gut von dieser getrennt werden. Das Signal-Rausch-Verhältnis wird dabei entscheidend verbessert.
2. Die Fokussierung der Röntgenstrahlung erlaubt die Abfrage eines kleinen Probengebietes. Auch die zeitliche „Verschmierung“ zwischen Anrege und Abfragepuls, bedingt durch

---

<sup>21</sup> Andor 420DX-BD-DD (1024 x 256) Pixel

unterschiedlicher Einfallswinkel, ist hier gering.

3. Die Abfrage der Probe erfolgt ausschließlich mit monochromatischer Strahlung (der angebotene Spektralbereich ist kleiner als die Linienbreite von  $\text{Ti-K}_{\alpha 1}$ ).
4. Der vertikale Öffnungswinkel der Röntgenoptik ( $6^\circ$ ) erhöht die Zahl der gebeugten Photonen, und das horizontale Winkelangebot kann, aufgrund der großen Mosaizität der Schichtreflexe, voll zur Beugung beitragen. Um eine räumliche Trennung der Schichtreflexe beider Phasen zu ermöglichen<sup>22</sup>, wurde die horizontale Apertur des Kristalls auf  $1^\circ$  begrenzt.

Eine detaillierte Darstellung der spektralen, räumlichen und zeitlichen Eigenschaften bei der Fokussierung laserproduzierter Röntgenstrahlung mit zweidimensional gebogenen Kristallen kann in [Miss1999] gefunden werden. In Tabelle 3 wurden die wichtigsten Konstruktionsparameter der verwendeten Röntgenoptik angegeben.

Kristall:	GaAs
Reflex:	004
Braggwinkel:	$76,6^\circ$
Abstand Quelle-Kristall:	389 mm
Horizontaler Krümmungsradius:	400 mm
Vertikaler Krümmungsradius:	378,52 mm
Kristallgröße (Höhe x Breite):	40 mm x 15 mm

**Tabelle 3:** Konstruktionsparameter der verwendeten torisch gebogenen Röntgenoptik.

Eine experimentelle Charakterisierung der verwendeten Optik ist in [Lüb2007] zu finden. Bei Experimenten am laserproduzierten Plasma hängt die Zahl der fokussierten Photonen stark von externen Parametern wie der maximalen Intensität im Fokus, der Vorpulsstruktur des Laserpulses, der Laserenergie oder der räumlichen Stabilität des Titanbandes ab. Unter den experimentellen Bedingungen wird die untersuchte Probe in der Regel mit etwa  $3 \dots 5 \cdot 10^4$  Photonen pro Laserpuls beleuchtet. Der Fokusbereich beträgt etwa  $100 \mu\text{m}$  FWHM auf der Probe. Neben der begrenzten Photonenzahl, wird die zeitaufgelöste Messung des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von M-SmS aufgrund der folgenden Faktoren erschwert:

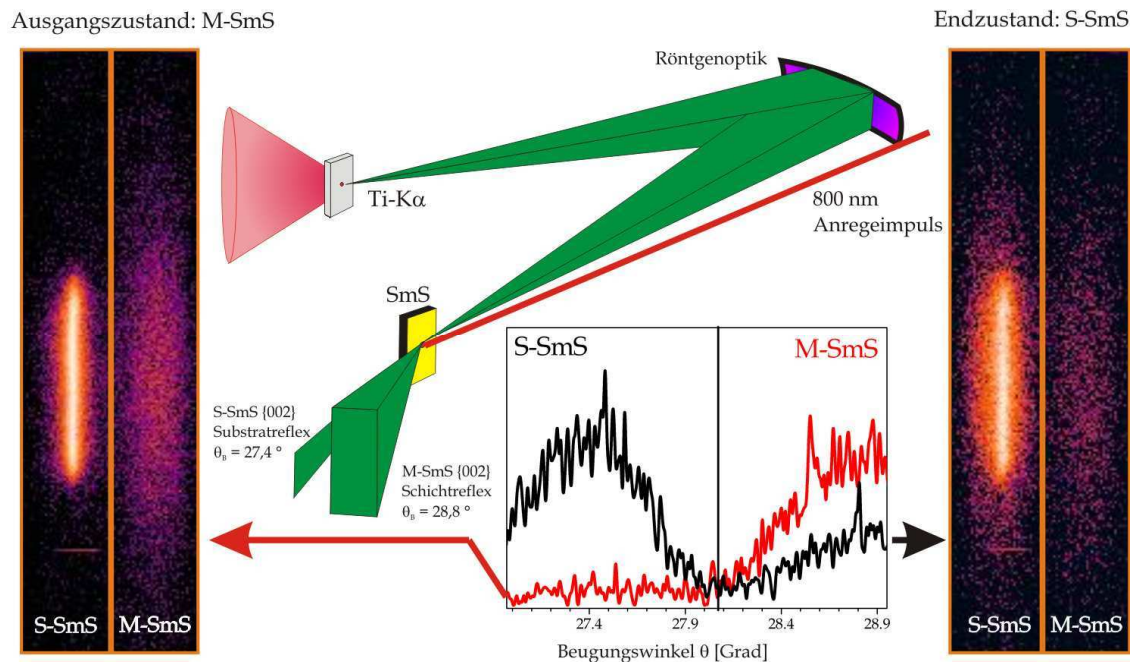
---

<sup>22</sup> Der von einer stark mosaikalen Schicht reflektierte Strahl besitzt eine Divergenz, die dem horizontalen Winkelangebot der Optik entspricht.

1. Für alle symmetrischen Röntgenreflexe (Ti-K $\alpha$  Strahlung) besteht eine große Fehlanpassung zwischen Schichtdicke ( $\approx 200$  nm) und Abfragetiefe ( $\approx 1...2$   $\mu$ m). Daher wird stets nur ein geringer Teil ( $< 20$  %) der einfallenden Röntgenstrahlung von der M-SmS Schicht reflektiert.
2. Aufgrund der Irreversibilität der Phasenumwandlung muss das zeitaufgelöste Reflexionsvermögen jeweils mit einem Röntgenpuls aufgenommen werden (d. h. Laser im „Einzel-schussmodus“). Anschließend wird die Probe verschoben. Hier sind die verfügbare Probenfläche (bzw. Probenanzahl) und der notwendige Zeitaufwand limitierende Faktoren.
3. Bei „geringen“ Anregungsenergiedichten ( $30 \dots 150$  mJ/cm $^2$ ) wird zusätzlich nur ein oberflächennaher Bereich ( $10...50$  nm) umgewandelt. Um die laserinduzierte Phasenumwandlung unter den experimentellen Voraussetzungen eindeutig nachweisen zu können, musste mit einer Anregungsenergiedichte von  $F = (1 \pm 0,3)$  J/cm $^2$  gearbeitet werden.

### 6.3 Beugungsgeometrie und Signal

Abbildung 54 zeigt die Geometrie des zeitaufgelösten Röntgenbeugungsexperiments und die entstehenden Beugungssignale auf der Röntgen-CCD. Die linke Seite zeigt die Signale der {002}-Reflexe für beide Phasen vor der Laseranregung. Der S-SmS Substratreflex (helle vertikale Linie) kann durch Drehen der Probe aufgrund der  $1^\circ$  großen horizontalen Apertur des gebogenen Kristalls im Bereich „S-SmS“ verschoben werden. Der {002}-Reflex von M-SmS ist hier aufgrund der großen Mosaizität der Schicht ( $\Delta\omega \approx 3^\circ$  FWHM) sichtbar. Die Bragg-Bedingung ist für um  $\Delta\omega = 0,5...2^\circ$  in Richtung kleiner Einfallswinkel verkippte M-SmS Domänen erfüllt. In vertikaler Richtung ist der M-SmS Reflex aufgrund der Mosaizität stark verbreitert. Die Position der „polykristallinen“ Reflexe ist, soweit vorhanden, unabhängig von der Drehung der Probe. Die Reflexe von S-SmS und M-SmS können stets räumlich getrennt werden. Nach Anregung der Probe (Signal rechts) wird ein Rückgang des M-SmS Reflexes um  $50...70$  % beobachtet. Da sich beim Phasenübergang die Gitterkonstante ändert, die Orientierungsverteilung jedoch erhalten bleibt (vgl. Abschnitt 4.1), entsteht im stark mosaischen oder „polykristallinen“ Bereich von S-SmS (d. h. ober- und unterhalb des Substratreflexes) ein nachweisbarer Intensitätsanstieg. Die irreversible Intensitätsänderung in diesem Bereich ist in der mittleren Grafik dargestellt (rot: vor der Laseranregung; schwarz: nach der Laseranregung; die Integration erfolgte über  $> 500$  Impulse). Da die Beugungsbedingung in der umgewandelten S-SmS Schicht für weniger stark verkippten Domänen ( $\Delta\omega = -0,5 \dots 0,5^\circ$ ) erfüllt ist, steigt das Beugungssignal in diesem Bereich um einen Faktor von  $\approx 1,5...2$  stärker als der Rückgang im Bereich von M-SmS erfolgt.



**Abbildung 54:** Geometrie und Beugungssignale der Röntgen-CCD (links: Ausgangszustand, rechts: nach der Anregung mit  $F = 1 \text{ J/cm}^2$  bei  $\lambda = 800 \text{ nm}$ ) bei der zeitaufgelösten Messung des laserinduzierten Phasenübergangs einer polierten M-SmS Schicht. Nach der Anregung (schwarze Kurve) ist im mosaikischen Bereich (Pfeile) ein Rückgang der M-SmS Reflexintensität und ein Anstieg der des S-SmS Reflexintensität nachweisbar.

#### 6.4 Mess- und Auswertestrategie

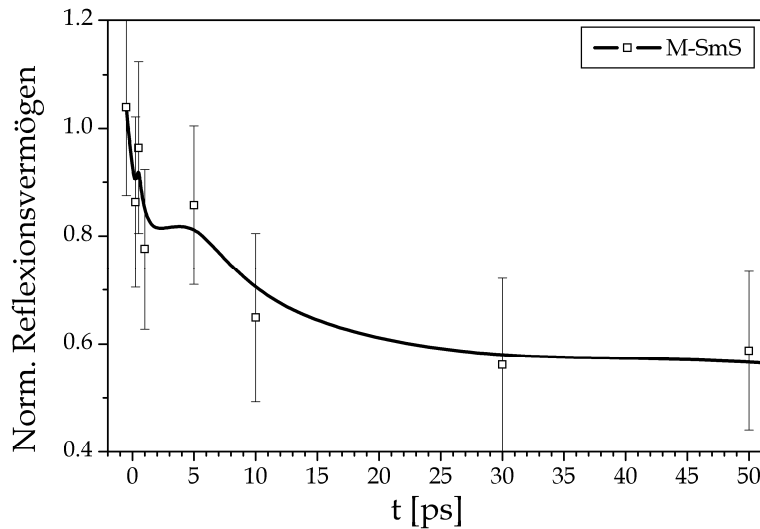
Vier polierte SmS-Proben wurden auf einem  $0,3 \text{ mm}^2$  großen Gebiet mit etwa  $3 \text{ mJ}$  Laserenergie angeregt. Für jedes Probengebiet wurden die Beugungssignale vor, während (d. h. zeitaufgelöst) und etwa 10 Sekunden nach der Laseranregung mit einzelnen Röntgenpulsen aufgenommen. Pro Puls wurden  $\approx 50$  von der M-SmS Schicht gebeugte Photonen detektiert (Substrat  $\approx 150$ ). Um den statistischen Fehler der Messung zu verringern, wurde jede Verzögerungszeit 50-mal wiederholt. Insgesamt wurden die transienten Beugungssignale von zwölf verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen  $t = -0,5 \text{ ps}$  und  $t = 250 \text{ ps}$  aufgenommen. Die Auswertung der CCD-Bilder erfolgte mit einem Computer Algorithmus der folgende Schritte durchführt:

1. Da das Signalbild vorwiegend Einzelphotonen-Ereignisse enthält, werden Mehrpixelereignisse mit einem Computer-Algorithmus [Käm2004] korrigiert. Da die Energieauflösung der CCD etwa  $350 \text{ eV}$  beträgt [Zamp2005], können alle Photonen die nicht im Intervall  $4,2 \text{ keV} < E < 4,8 \text{ keV}$  liegen (Brems-, Streu- oder Fluoreszenzstrahlung) gelöscht werden.

2. Das Signalbild wird in die Gebiete „S-SmS“ und „M-SmS“ aufgeteilt (siehe Abbildung 54) und die detektierten Photonen werden gezählt. Im Gebiet „S-SmS“ kann zusätzlich zwischen „Polykristall“ (ober- und unterhalb des Substrats) und „Substrat“ unterschieden werden. Zur Bestimmung des integralen Reflexionsvermögens  $R_{M,S}(t)$  der jeweiligen Phase, wurden alle Photonen im M-SmS bzw. polykristallinen S-SmS Bereich addiert.
3. Da die absoluten Reflexintegrale  $R_M(t)$  und  $R_S(t)$  von Probe zu Probe variieren (aufgrund unterschiedlicher Schicht- und Umwandlungsdicken), wurden beide Integrale bezüglich des Reflexionsvermögens vor und nach der Umwandlung normiert (d. h.  $R_M(0) = 1$ ,  $R_S(0) = 0$  und  $R_M(\infty) = 0$ ,  $R_S(\infty) = 1$ ). Die Fehler der Messwerte (Abbildung 55...57) ergeben sich aus der Zählstatistik der registrierten Ti- $K_\alpha$  Photonen und einem zufälligen Fehler, welcher durch Puls zu Puls Schwankungen der Röntgenquelle verursacht wird. Aufgrund der häufigen Wiederholung der Messung liegt letzterer bei nur 2 %.

## 6.5 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 55 zeigt die zeitaufgelöste Beugungsintensität des {002}-Reflexes von M-SmS während des laserinduzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergangs. Die durchgezogene Linie dient hier der Verdeutlichung des Zeitverlaufs.



**Abbildung 55:** Zeitaufgelöste Änderung des integralen Reflexionsvermögens des {002}-Reflexes (Ti- $K_\alpha$ ) von M-SmS beim laserinduzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergang ( $t = -500$  fs, 250 fs, 500 fs, 1 ps, 5 ps, 10 ps, 30 ps und 50 ps,  $\lambda = 800$  nm,  $F = 1$  J/cm<sup>2</sup>). Das integrale Reflexionsvermögen wurde bezüglich der Anfangs- und Endwerte normiert. Die durchgezogene Linie dient der Verdeutlichung des Verlaufes.

Im Verlauf der ersten Pikosekunde ist ein kontinuierlicher Rückgang des integralen Reflexionsvermögens von M-SmS bis auf 80 % des Ausgangswertes nachweisbar. Diese Änderung bleibt auch 5 ps nach der Anregung erhalten. Mit einer Zeitkonstante von etwa 30 ps erfolgt ein zusätzlicher Rückgang des integralen Reflexionsvermögens bis auf 60 %. Innerhalb der ersten 50 Pikosekunden konnte weder eine Verschiebung des M-SmS Reflexes noch ein Anwachsen des „polykristallinen“ S-SmS Reflexes nachgewiesen werden (vgl. Abbildungen 56 und 57). Daher erfolgt zunächst eine Diskussion der Beugungsintensität des {002}-Reflexes von M-SmS. Das integrale Reflexionsvermögen ist (beim idealen Mosaikkristall) proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors  $F_{hkl}$ , welcher sich über

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^m f_j \exp(2\pi \cdot i \cdot (h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)) \cdot \exp(-M_j) \quad (6.1)$$

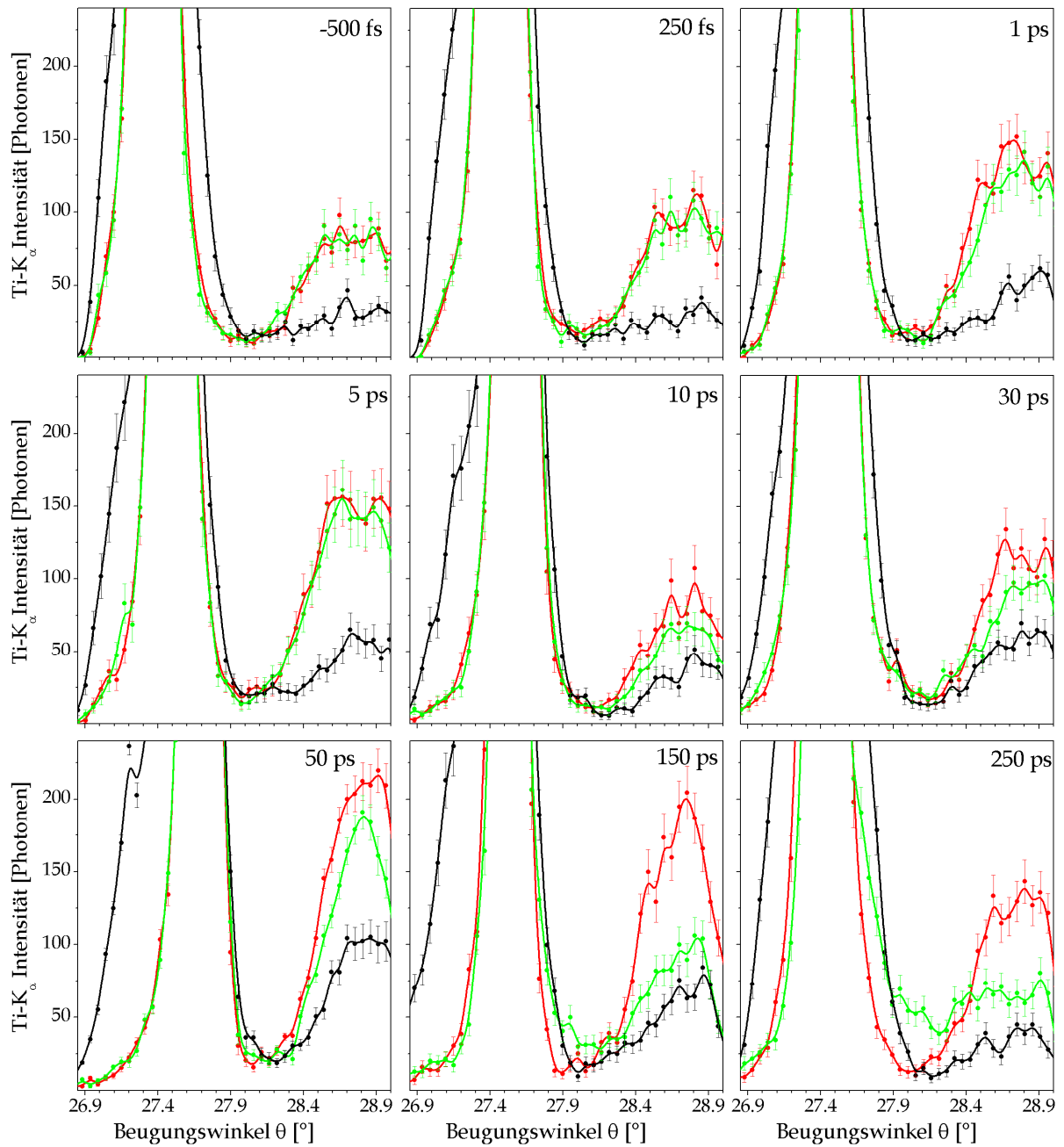
aus dem atomaren Streufaktoren  $f_j$ , dem Debye-Waller-Faktor  $M_j$ , der Atomposition  $(x_j, y_j, z_j)$  und den Millerschen-Indizes  $\{hkl\}$  des Reflexes berechnen lässt. Die Summation erfolgt über die  $m$ -Atome einer Elementarzelle. Beim hier untersuchten {002}-Reflex von M-SmS tragen die Beiträge der Schwefel- bzw. Samarium-Ionen additiv mit 22 % bzw. 78 % zum Strukturfaktor ( $|F_{002}| = 241$ ) bei. Prinzipiell können alle einfließenden Faktoren den Strukturfaktor verringern. Die Änderungen der  $f_j$  werden hier eher gering sein, da sich, auch unter Annahme eines Valenzübergangs der Samarium-Ionen, die Zahl der gebundenen Elektronen nur geringfügig erhöht und ein Rückgang der gebeugten Intensität so nicht erklärt werden kann. Der Debye-Waller-Faktor ist proportional zum Quadrat der mittleren thermischen Auslenkung der Atome und führt zu einem Rückgang des integralen Reflexionsvermögens bei Erwärmung des Gitters. Da die erwartete Zeitskala der Gittererwärmung bei M-SmS deutlich langsamer als 1 ps (auch > 30 ps) ist (vgl. Abbildung 49) und gleichzeitig der zu erwartende Rückgang des Strukturfaktors bei Temperaturerhöhung relativ gering ausfällt<sup>23</sup>, spricht das beobachtete Verhalten nicht für eine thermisch bedingte Änderung des Debye-Waller-Faktors. Folglich bleiben inkohärente Änderungen der Atompositionen  $(x_j, y_j, z_j)$  als mögliche Ursache verändern bestehen. Ein nichtthermischer fest-flüssig Übergang könnte den gemessenen Rückgang des Reflexionsvermögens erklären und kann auch aufgrund der hohen Anregungsenergie-dichte nicht ausgeschlossen werden. Ein solcher nichtthermischer Schmelzprozess wurde bisher jedoch nur bei kovalent gebundenen Halbleitern [z. B. Siders1999, Rouse2001] beobachtet und ist bei „metallischen“ Materialien (hohe intrinsische Ladungsträgerdichte) eigent-

---

<sup>23</sup> Für  $T = T_C = 300 \text{ °C}$  folgt über Gleichung (6.1) und mit [Dern1976]:  $|F_{002}(300 \text{ °C})| / |F_{002}(23 \text{ °C})| = 0.96$

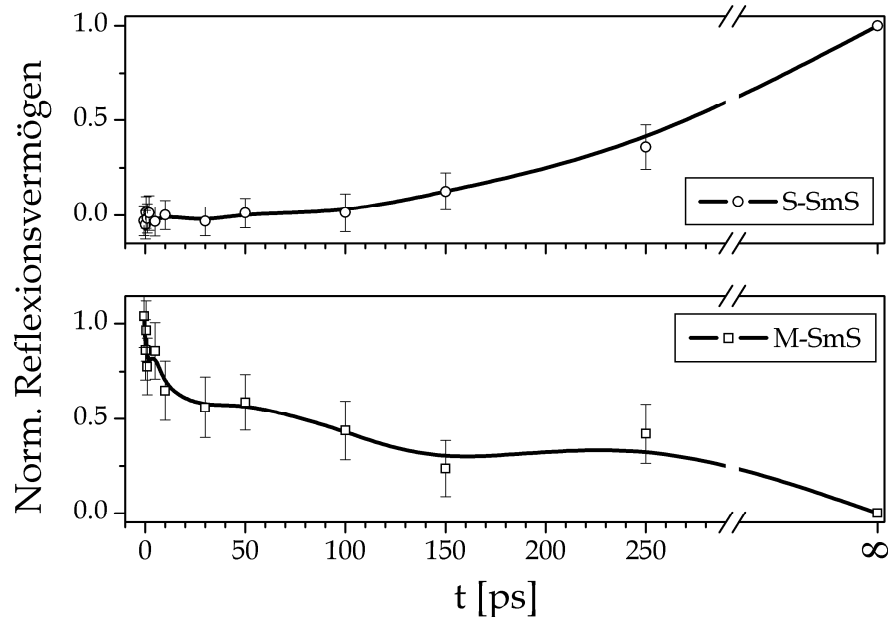
lich nicht zu erwarten. Auffällig ist, dass die zeitlichen Entwicklungen des {002}-Reflexes und des optischen Reflexionsvermögens bei  $\lambda = 800 \text{ nm}$  auf vergleichbaren Zeitskalen ablaufen (Abbildung 41 rechts). Letztere wurde in Abschnitt 5.5 durch irreversible Valenzübergänge der Samarium-Ionen erklärt. Da der Valenzübergang von einem dramatischen Anstieg des Ionenradius begleitet ist, werden neben dem Rückgang der Ladungsträgerdichte beim Valenzübergang ebenfalls starke Gitterstörungen in der Nähe der Samarium-Ionen, vor allem die direkt benachbarten Schwefel-Ionen betreffend, erwartet. Folglich ergibt sich ein konsistentes Szenario, wenn der Rückgang des integralen Reflexionsvermögens von M-SmS als eine Folge des laserinduzierten Valenzübergangs der Samarium-Ionen interpretiert wird. Aufgrund einer inkohärenten Veränderung der Atompositionen ( $r_{\text{Sm}^{2+}} - r_{\text{Sm}^{3+}} = 0,179 \text{ \AA}$ ) folgt aus Gleichung (6.1) ein starker Rückgang des Strukturfaktors für den {002}-Reflex von M-SmS. Um den strukturellen Ablauf des Phasenübergangs zu verdeutlichen, sind in Abbildung 56 die zeit aufgelösten Reflexionskurven der polierten SmS Proben zu verschiedenen Zeitpunkten (rot: vor der Anregung; grün: zeitaufgelöst bei  $t = -0,5 \text{ ps} \dots 250 \text{ ps}$ ; schwarz: Endzustand, etwa 3 s nach der Anregung) dargestellt. Dazu wurden alle Aufnahmen der jeweiligen Verzögerungszeit addiert und in vertikaler Richtung summiert. Da der Beugungswinkel des M-SmS {002}-Reflexes ( $\theta_B = 28,1^\circ$ ) innerhalb der ersten 50 ps noch keine signifikante Verschiebung zeigt, führt der Valenzübergang der Samarium-Ionen zunächst „nur“ zu einer starken strukturellen Störung des Kristallgitters. Parallel zum Rückgang des integralen Reflexionsvermögens von M-SmS wird kein signifikanter Anstieg des S-SmS Reflexes detektiert (siehe auch Abbildung 57). Daher läuft der Prozess der Valenzübergänge zeitlich getrennt von der strukturellen Expansion des Kristallvolumens und dem Aufbau des S-SmS Gitters ab. Nach einer Verzögerungszeit von  $t = 150 \text{ ps}$  und  $t = 250 \text{ ps}$  konnte letztlich ein zusätzlicher Beitrag zum Beugungssignal beobachtet werden. Dieser transiente Materialzustand reflektiert  $\text{Ti-K}_\alpha$  Strahlung im polykristallinen Grenzbereich zwischen S-SmS und M-SmS ( $\theta = 27,9^\circ \dots 27,7^\circ$ ) und zeigt eine Gitterkonstante von  $a \approx 5,88 \dots 5,92 \text{ \AA}$ . Letztere liegt in etwa zwischen der beider Phasen. Somit repräsentiert dieses transiente Beugungssignal den strukturellen Expansions- und Ordnungsprozess, der letztlich zum Aufbau der halbleitenden Phase (S-SmS) führt. Beugungssignale, die wenige Sekunden nach der Anregung aufgenommen wurden, zeigen ausschließlich den Zuwachs von polykristallinem S-SmS, welcher gut mit dem Rückgang von M-SmS korreliert ist. Die Gitterkonstante zeigt den Wert von S-SmS und die Mosaizität beträgt etwa  $3 \dots 4^\circ$ , vergleichbar mit dem Wert der M-SmS Schicht.





**Abbildung 56:** Zeitaufgelöste Röntgenbeugung beim laserinduzierten Phasenübergang von M-SmS. Dargestellt sind die Reflexionskurven der {002}-Reflexe von S-SmS ( $\theta = 27,4^\circ$ ) und M-SmS ( $\theta = 28,8^\circ$ ) **vor** (rot), **zeitaufgelöst** (grün, Zeitpunkt: rechts oben) und **nach** (schwarz) der Laseranregung.

Zur Veranschaulichung der zeitlichen Trennung zwischen dem Valenzübergang der Samarium-Ionen und der makroskopischen Expansion und Neuordnung des Gitters, vergleicht Abbildung 57 die zeitliche Änderung des integralen Reflexionsvermögens von „polykristallinem“ S-SmS (oben) mit der Änderung des M-SmS Reflexes (unten). Die Grenzlinie zwischen beiden Phasen liegt bei  $\theta = 28,1^\circ$ .



**Abbildung 57:** Zeit aufgelöste Änderung des integralen Reflexionsvermögens der {002}-Reflexe (Ti-K $\alpha$ ) von S-SmS (oben) und M-SmS (unten) während des laserinduzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von M-SmS ( $\lambda = 800$  nm,  $F = 1$  J/cm $^2$ ).

Während der Valenzübergang während der ersten 50 ps dominiert, erfolgen die Expansion des Materials und der „Aufbau“ der halbleitenden Phase auf deutlich größeren Zeitskalen. Für beide Prozesse (Valenzübergang und Expansion) wurden ähnliche Zeitskalen über die Messung des optischen Reflexionsvermögens bei  $\lambda = 800$  nm (Abbildung 41) bzw.  $\lambda = 400$  nm (Abbildung 45) gefunden. Der gesamte Metall-Halbleiter-Phasenübergang, welcher auch langsame Prozesse (z. B. Defektausheilung über Diffusionsprozesse) einschließt, wird letztlich erst auf einer Zeitskala von Nano- oder sogar Mikrosekunden abgeschlossen sein.

## 7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist der experimentellen Untersuchung des Metall-Halbleiter-Phasenübergangs der metallischen Phase von Samariumsulfid (M-SmS) gewidmet. Obwohl die Eigenschaften dieser gemischt-valenten Modifikation und des Valenzübergangs der Samarium-Ionen sowohl experimentell als auch theoretisch ausgiebig studiert worden sind, bleiben auch bis heute einige Fragen ungeklärt. Zusätzlich können unter Verwendung neuer Technologien (z. B. „ultrakurzzeit“ Anregung bzw. Abfrage) bisher unzugängliche Fragestellungen untersucht werden. Die erste in dieser Arbeit untersuchte Fragestellung betrifft die Charakteristik und Ursache des irreversiblen Metall-Halbleiter-Phasenübergangs einer durch Polieren von S-SmS erzeugten M-SmS Schicht bei quasistatischer Temperaturerhöhung. Die Charakterisierung dieses Umwandlungsprozesses erfolgte mit Methoden der Röntgenbeugung durch temperaturabhängige Vermessung von Gitter- und Ordnungsparametern. Hierbei konnte nachgewiesen werden, dass die Gitterkonstante von M-SmS zunächst mit wachsendem Ausdehnungskoeffizienten von 5,7 Å bis auf 5,75 Å ( $T = 280\text{ °C}$ ) steigt. Bei  $T = (290 \pm 10)\text{ °C}$  erfolgt ein sprunghafter Anstieg der Gitterkonstante auf 5,98 Å, welcher aus dem kollektivem Valenzübergang  $\text{Sm}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Sm}^{2+}$  (Metall-Halbleiter-Phasenübergang 1. Ordnung) der Samarium-Ionen resultiert. Ein wesentliches Kennzeichen dieses Umwandlungsprozesses ist eine sprunghafte Erhöhung der Größe der kohärent streuenden Kristalldomänen (Verringerung der Reflexionskurvenbreite). Dieser Ordnungsprozess läuft (bei langsamer Temperaturerhöhung) parallel zur Expansion des Gitters ab und kann über thermisch induzierte Valenzübergänge  $\text{Sm}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Sm}^{2+}$  im System der Samarium-Defekt-Ionen erklärt werden. Nach Unterschreiten einer kritischen  $\text{Sm}^{3+}$  Defektkonzentration (bzw. Ladungsträgerdichte im Leitungsband) erfolgen der kollektive Valenzübergang der Samarium-Ionen und der Phasenübergang der Probe. Im quasi-reversiblen Temperaturintervall können der Absolutwert und die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante für beide Phasen über die Besetzungswahrscheinlichkeit der 4f-Niveaus der Samarium-Ionen beschrieben werden. Bei M-SmS ist dies durch Anwendung eines Modells zur Beschreibung gemischter Valenzen möglich.

Der Hauptteil dieser Arbeit präsentiert eine ausführliche Untersuchung des nichtthermisch (mit einem Femtosekunden-Laser) induzierten Metall-Halbleiter-Phasenübergangs von M-SmS. Neben dem direkten röntgenographischen Nachweis der oberflächennahen Phasenumwandlung erfolgte auch die Erklärung der optischen Eigenschaften (Reflexionsvermögen und Farbe) des umgewandelten Bereiches über ein Dünnschichtmodell des Reflexionsvermögens. In Abhängigkeit von Anregungswellenlänge und Anregungsenergiedichte können Schichtdi-

cken von 20...120 nm umgewandelt werden. Bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 800$  nm wurde die Energiedichteabhängigkeit der laserinduzierten Phasenübergangs über eine Änderung des Reflexionsvermögens bei  $\lambda = 800$  nm untersucht. Der Umwandlungsprozess zeigt eine für Phasenübergänge 1. Ordnung typische Anregungsschwelle, welche bezüglich der eingestrahlten Energiedichte bei  $F_{th} = (25 \pm 5)$  mJ/cm<sup>2</sup> liegt. Da bisher keine zeitaufgelösten Experimente zum Phasenübergang in korrelierten 4f-Systemen veröffentlicht wurden, konnte in dieser Arbeit ein erster Schritt bei der Bestimmung der Nichtgleichgewichtsdynamik eines solchen Umwandlungsprozesses gegangen werden. Da sich die Ladungsträgerdichte im Leitungsband beim Valenzübergang um nahezu zwei Größenordnungen verringert, erfolgte zunächst eine ausführliche Messung des Reflexionsvermögens von M-SmS bei  $\lambda = 800$  nm während der laserinduzierten Phasenumwandlung durch zeitaufgelöste Mikroskopie mit einer Zeitauflösung von  $< 100$  fs (Anregung mit  $\lambda = 800$  nm). Ergänzend dazu wurden Experimente mit frequenzverdoppeltem Anrege- bzw. Abfragestrahl ( $\lambda = 400$  nm) durchgeführt. Um einen direkteren Zugriff auf die strukturelle Dynamik des laserinduzierten Umwandlungsprozesses zu erhalten, wurde zusätzlich ein Laser-Anrege und Röntgen-Abfrage Experiment mit laserproduzierter Ti-K $_{\alpha}$  Strahlung und einer Subpikosekunden-Zeitauflösung durchgeführt. Die elektronischen und strukturellen Prozesse, die der Anregung von M-SmS mit infraroten Femtosekunden-Laserpuls folgen, können auf der Basis der in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse und Modellvorstellungen wie folgt zusammengefasst werden. Auf einer Zeitskala von 0...200 fs nach der Absorption eines infraroten Femtosekunden-Laserpulses ( $\lambda = 800$  nm) zeigt M-SmS einen starken Rückgang (bei  $\lambda = 800$  nm) bzw. Anstieg (bei  $\lambda = 400$  nm) des optischen Reflexionsvermögens. Dieser nichtthermische Anregungsprozesses besitzt eine zeitliche Nichtlinearität von 25...50 fs und weist ein ausgeprägtes Sättigungsverhalten der Energiedichteabhängigkeit auf. Dieser Anregungsprozess wird über die elektronische Besetzung der entarteten Valenzzustände nahe der Fermi-Kante erklärt. Nach dem hier verwendeten Fluktuationsmodell führt schon das Vorliegen einer „heißen“ Fermi-Verteilung zur Verschiebung der Besetzungswahrscheinlichkeit der Valenzzustände zugunsten der Sm<sup>2+</sup>-Konfiguration. Über Berechnungen des Zweitemperaturmodells kann das Sättigungsverhalten der Energiedichteabhängigkeit dieses „ultraschnellen“ Prozesses bestätigt werden. In Übereinstimmung dazu weisen Simulationen zum Reflexionsvermögen von M-SmS bei  $\lambda = 800$  nm und  $\lambda = 400$  nm auf einen Rückgang der Ladungsträgerdichte um  $5 \cdot 10^{21}$  cm<sup>-3</sup> innerhalb der ersten 100 fs hin. Demnach können in Systemen wie M-SmS (entartete 4f-Zustände) über die Anregung nichtthermischer Valenzübergänge sehr schnell völlig neuartige Materialzustände erzeugt werden (z. B. starke Materialüberhitzung und starke E-Felder im

Material). Dieser Effekt birgt ein großes Potential für zukünftige Forschungen oder technische Anwendungen. Während die Anregung nichtthermischer Valenzübergänge auch unterhalb der Umwandlungsschwelle nachweisbar ist, erfolgt der irreversible Valenzübergang des Probenvolumens, auf Grundlage der Messung des Reflexionsvermögens bei  $\lambda = 800$  nm, mit Zeitkonstanten von 400...700 fs bzw. 10...20 ps (bei wachsender Anregungsenergiedichte). Die Energiedichteabhängigkeit des Pikosekunden-Prozesses zeigt eine mit dem gesamten Phasenübergang identische Anregungsschwelle. Der Femtosekunden-Prozess ist dagegen nur bei sehr starker Anregung ( $F > 3 \cdot F_{th}$ ) nachweisbar. Der irreversible Valenzübergang der Samarium-Ionen startet vermutlich an der Oberfläche und setzt sich durch heterogenes Schichtdickenwachstum in die Tiefe fort. Die Geschwindigkeit des Valenzübergangs steigt bei wachsender Anregungsenergiedichte bis auf 2000 m/s (Anregung mit  $\lambda = 800$  nm). Bei Anregung von M-SmS mit  $\lambda = 400$  nm verringert sich die Geschwindigkeit des Valenzübergangs aufgrund einer nur indirekten Anregung der 4f-Zustände dramatisch. Die Ergebnisse der zeit aufgelösten Röntgenbeugung zeigen, dass sich das integrale Reflexionsvermögen von M-SmS zunächst auf Zeitskalen von 1 ps und 30 ps verringert. Da dieser Prozess auf den laserinduzierten Valenzübergang der Samarium-Ionen zurückgeführt wird, führt letzterer auf struktureller Ebene zunächst zu einer starken Störung des Kristallgitters. Auf dieser Zeitskala läuft der Valenzübergang bei noch weitgehend konstantem Kristallvolumen ab. Der strukturelle Neuaufbau der halbleitenden Phase, welcher eine makroskopischen Expansion und Neuordnung des Gitters erfordert, konnte hier durch das zeitlich verzögerte Auftreten eines transienten Röntgenbeugungssignals einer expandierenden Phase (5,88...5,92 Å) nach 150 ps und 250 ps nachgewiesen werden. Der gesamte Umwandlungsprozess, welcher auch langsame Prozesse wie Defektausheilung über Diffusionsprozesse einschließt, wird letztlich erst auf Zeitskalen von Nano- oder Mikrosekunden abgeschlossen sein.

# Literaturverzeichnis

- [Ani1974] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'man. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Sov. Phys. JETP*, 39: 375, 1974.
- [Antonov2002] V. N. Antonov, B. N. Harmon, A. N. Yaresko. Electronic structure of mixed-valence semiconductors in the LSDA+U approximation. *Phys. Rev. B*, 66: 165208, 2002.
- [Buck1984] P. H. Bucksbaum, and J. Bokor. Rapid melting and regrowth velocities in Silicon heated by ultraviolet picosecond laser pulses. *Physical Review Letters*, 53(2): 182, 1984.
- [Bader1973] S. D. Bader, N. E. Phillips. Heat capacity and resistivity of metallic SmS at high pressure. *Physical Review B*, 7(10): 4666, 1973.
- [Barg2004] M. Bargheer, N. Zhavoronkov, Y. Gritsai, J. C. Woo, D. S. Kim, M. Woerner, T. Elsaesser. Coherent atomic motions in a nanostructure studied by femtosecond x-ray diffraction. *Science*, 306: 1771, 2004.
- [Barla2004] A. Barla, J. P. Sanchez, Y. Haga, G. Lapertot, B. P. Doyle, O. Leupold, R. Rüffer, M. M. Abd-Elmeguid, R. Lengsdorf, and J. Flouquet. Pressure-induced magnetic order in golden SmS. *Physical Review Letters*, 92(6): 066401, 2004.
- [Batlogg1976] B. Batlogg, E. Kaldis, A. Schlegel, and P. Wachter. Electronic structure of Sm monochalcogenides. *Physical Review B*, 14(12): 5503, 1976.
- [Batlogg1976b] B. Batlogg, E. Kaldis, A. Schlegel, G. von Schulthess, and P. Wachter. Optical and electrical properties of the mixed valence compound  $\text{Sm}_3\text{S}_4$ . *Solid State Communications*, 19: 673, 1976.
- [Bau1973] E. R. Bauminger, D. Froindlich, I. Novik, and S. Ofer. Charge fluctuations in Europium in metallic  $\text{EuCu}_2\text{Si}_2$ . *Physical Review Letters*, 30(21): 1053, 1973.
- [Baum2007] P. Baum, D. S. Yang, A. H. Zewail. 4D visualization of transitional structures in phase transformations by electron diffraction. *Nature*, 318: 488, 2007.
- [Braun2007] M. Braun, C. v. Korff Schmising, M. Kiel, N. Zhavoronkov, M. Bargheer, T. Elsaesser, C. Root, T. E. Schrader, P. Gilch, W. Zinth, and M. Woerner. Ultrafast changes of molecular crystal structure induced by dipole salvation. *Physical Review Letters*, 98: 248301, 2007.
- [Camp1974] M. Campagna, E. Bucher, G. K. Wertheim, and L. D. Longinotti. Valence mixing

and semiconductor-metal transition in the Sm monochalcogenides. *Physical Review Letters*, 33(3): 165, 1974.

[Cava2001] A. Cavalleri, Cs. Tóth, C. W. Siders, and J. A. Squier. Femtosecond structural dynamics in VO<sub>2</sub> during an ultrafast solid-solid phase transition. *Physical Review Letters*, 87(23): 237401, 2001.

[Cava2004] A. Cavalleri, Th. Dekorsy, H. H. W. Chong, J. C. Kieffer, and R. W. Schoenlein. Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO<sub>2</sub>: A view from the ultrafast timescale. *Physical Review B*, 70: 161102-1, 2004.

[Cho1990] G. C. Cho, W. Kütt, and H. Kurz. Subpicosecond time-resolved coherent-phonon oscillations in GaAs. *Physical Review Letters*, 65(6):764, 1990.

[Chou1976] G. Chouteau, O. Pena, F. Holtzberg, T. Penney, R. Tournier, and S. Von Molnar. The influence of Sm<sup>3+</sup> impurities on properties of pure SmS and its alloys with LaS. *Journal de Physique, Colloque C4(10)*: 284, 1976.

[Coey1976] J. M. Coey, S. K. Ghatak, and M. Avignon. Electronic configuration of samarium sulphide and related compounds: Mössbauer-effect measurements and a model. *Phys. Rev. B*, 14(9): 3744, 1976.

[Collet2003] E. Collet, M. H. Lemée-Cailleau, M. Burlon-Le Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S. Y. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller, S. Techert. Laser-induced ferroelectric structural order in an organic charge-transfer crystal. *Science*, 300: 612, 2003.

[Croft1982] M. Croft, J.A. Hodges, E. Kemly, and A. Krishnan. Cooperative configuration change in EuPd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, 48(12): 826, 1982.

[Dern1976] P. D. Dernier, W. Weber, and L. D. Longinotti. Evaluation of Debye-Waller factors in rare-earth monosulfides: Evidence of optic phonons in mixed valent Sm<sub>0.7</sub>Y<sub>0.3</sub>S. *Physical Review B*, 14(8): 3635, 1976.

[Dow1985] M. C. Downer, R. L. Fork, and C. V. Shank. Femtosecond imaging of melting and evaporation at a photoexcited silicon surface. *Journal of the Optical Society of America B*, 2: 595, 1985.

[Felner1986] I. Felner, and I. Novik. First-order valence transition in cubic Yb<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Cu<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 33(1): 617, 1986.

[Feurer2001] T. Feuerer, A. Morak, I. Uschmann, Ch. Ziener, H. Schwoerer, Ch. Reich, P. Gibbon, E. Förster, and R. Sauerbrey. Femtosecond silicon K<sub>α</sub> pulses from laser-produced plas-

mas. Physical Review E, 65: 016412, 2001.

[Franz1980] W. Franz, and F. Steglich. Intermediate valence on dilute Europium ions. Physical Review Letters, 45(1): 64, 1980.

[Ghatak1976] S. K. Ghatak, M. Avignon, and K. H. Bennemann. Alloy-analogy treatment of valence transition in rear-earth systems. J. Phys. F: Metal Phys., 6(8): 1441, 1976.

[Gibbon1996] P. Gibbon, and E. Förster. Short-pulse laser-plasma interactions. Plasma Physics and Controlled Fusion, 38(6): 769, 1996.

[Gol2000] A. V. Golubkov, A. V. Gol'tsev, L. S. Parfen'eva, I. A. Smirnov, H. Miserek, J. Mucha, and A. Jezowski. Thermal conductivity and Lorentz Number of the "golden" Phase of the  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  System with homogeneous variable valence of Samarium. Physics of the Solid State, 42(6): 1017, 2000.

[Günt1983] G. Güntherodt, J. L. Freeouf, and F. Holtzberg. Dielectric function of SmS. Solid State Communications, 47(9): 677, 1983.

[Hirst1970] L. L. Hirst. Theory of magnetic impurities in metals. Physik der kondensierten Materie, 11(3): 255, 1970.

[Hohl1998] J. Hohlfeld. Ultrafast electron-, lattice-, and spin-dynamics in metals investigated by linear and nonlinear optical techniques. Dissertation, Freie Universität Berlin, 1998.

[Iwasa2005] K. Iwasa, T. Tokuyama, M. Kohgi, N. K. Sato, N. Mori. Anomalous thermal expansion in the metallic phase of SmS under high pressure. Physica B, 359-361: 148-150, 2005.

[Jaya1970] A. Jayaraman, V. Narayanamurti, E. Bucher, and R. G. Maines. Continuous and discontinuous Semiconductor-Metal transition in Samarium Monochalcogenides under pressure. Physical Review Letters, 25(20): 1430, 1970.

[Jaya1970b] A. Jayaraman, V. Narayanamurti, E. Bucher, and R. G. Maines. Pressure -induced metal-semiconductor transition and 4f electron delocalization in SmTe. Phys. Rev. Lett., 25(6): 368, 1970.

[Jaya1973] A. Jayaraman, E. Bucher, P. D. Dernier, and L. D. Longinotti. Temperature-induced explosive first-order electronic phase transition in Gd-doped SmS. Physical Review Letters, 31(11): 700, 1973.

[Jaya1975] A. Jayaraman, P. Dernier, and L. D. Longinotti. Study of the valence transition in SmS induced by alloying, temperature, and pressure. Physical Review B, 11(8): 2783, 1975.

[Kaldis1972] E. Kaldis, P. Wachter. The semiconductor-metal transition of the samarium



mono-chalcogenides. Solid State Communications, 11: 907, 1972.

[Kam1975] V. V. Kaminskiĭ, A. I. Shelykh, T. T. Dedegtaev, T. B. Zhukova, S. G. Shul'man and I. A. Smirnov. Sovjet Physics Solid State, 17: 1015, 1975.

[Kam2001] V. V. Kaminskiĭ, and S. M. Solov'ev. Enf induced by a change in the samarium ion valence as a result of a phase transition in SmS. Physics of the Solid State, 43(3): 423, 2001.

[Kam2002] V. V. Kaminskiĭ, A. V. Golubkov, and L. N. Vasil'ev. Defect Samarium ions and electromotive-force generation in SmS. Physics of the Solid State, 44(8): 1574, 2002.

[Kam2005] V. V. Kaminskiĭ, N. V. Sharenkova, L. N. Vasil'ev, and S. M. Solov'ev. Temperature dependence of the SmS lattice parameter. Physics of the Solid State, 47(2): 217, 2005.

[Kam2008] V. V. Kaminskiĭ, and L. N. Vasil'ev. Concentration model of semiconductor-metal phase transition in SmS. Physics of the Solid State, 50(4): 713, 2008.

[Kam2008b] V. V. Kaminskiĭ, and M. M. Kazanin. Thermovoltaic effecting thin-film Samarium-Sulfide-Based Structures, Technical Physics Letters 34(8): 92, 2008.

[Käm2004] T. Kämpfer. Einsatz eines ellipsoidförmigen HOPG-Monochromators für Anregungs-Abfrage Experimente. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2004.

[Kaz2000] M. M. Kazanin, V. V. Kaminskiĭ, and S. M. Solov'ev. Anomalous thermal electromotive force in Samarium monosulfide. Technical Physics, 45(5): 659, 2000.

[Keller1979] R. Keller, G. Güntherodt, and W. B. Holzapfel. The effect of pressure on lattice parameter, magnetic susceptibility and reflectivity of SmS. Solid State Communications, 29(11): 753, 1979.

[Kirk1972] J. L. Kirk, K. Vedam, V. Narayanamurti, A. Jayaraman and E. Bucher. Direct optical observation of the Semiconductor-to-Metal transition in SmS under pressure. Phys. Rev. B, 6(8): 3023, 1972.

[Kit2003] R. Kitagawa, H. Takebe, and K. Morinaga. Photoinduced phase transition of metallic SmS thin films by a femtosecond laser. Applied Physics Letters, 82(21): 3641, 2003.

[Kor2006] C. v. Korff Schmising, M. Bargheer, M. Kiel, N. Zhavoronkov, M. Woerner, T. Elsaesser, I. Vrejoiu, D. Hesse, and M. Alexe. Strain propagation in perovskites probed by ultrafast x-ray diffraction. Physical Review B, 73: 212202, 2006.

[Kur1981] Y. Kuroda, and K. H. Bennemann. Coupling between valence fluctuations and lattice vibrations in rare-earth chalcogenides. Physical Review B, 23(8): 4114, 1981.

- [Law1981] J. M. Lawrence, P. S. Riseborough, and R. D. Parks. Valence fluctuation phenomena. *Reports on Progress in Physics*, 44: 1, 1981.
- [Liu1982] M. J. Liu. Simple technique for measurement of pulsed Gaussian-beam spot sizes. *Optics Letters*, 7 (5): 196, 1982.
- [Lüb2007] A. Lübcke. Time resolved x-ray diffraction study on superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  epitaxially grown on  $\text{SrTiO}_3$ . Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2007.
- [Maple1971] M. B. Maple, D. Wohlleben. Nonmagnetic 4f shell in the high-pressure phase of SmS. *Physical Review Letters*, 27(8): 511, 1971.
- [Mart1980] Richard. M. Martin, J. B. Boyce, J. W. Allen, and F. Holtzberg. Extended x-ray absorption fine-structure of electron-lattice correlations in mixed-valence  $\text{Sm}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{S}$ . *Physical Review Letters*, 44(19): 1275, 1980.
- [Mats2004] K. Matsubayashi, T. Nishioka, N. K. Kato. Thermal expansion measurement under pressure on SmS. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276: e277, 2004.
- [Mats2006] K. Matsubayashi, K. Imura, H. S. Suzuki, G. Chen, N. K. Sato. Specific heat measurement in golden-SmS. *Physica B*, 378-380: 726, 2006.
- [Maz1998] I. I. Mazin. Interpretation of the Femtosecond optical response of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Physical Review Letters*, 80(16): 3664, 1998.
- [Miss1999] T. Missalla, I. Uschmann, and E. Förster. Monochromatic focussing of subpicosecond x-ray pulses in the keV range. *Review of Scientific Instruments*, 70(2): 1288, 1999.
- [Mook1978] H. A. Mook, R. M. Nicklow, T. Penney, F. Holtzberg, and M. W. Shafer. Phonon dispersion in intermediate-valence  $\text{Sm}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{S}$ . *Physical Review B*, 18(6): 2925, 1978.
- [Mook1982] H. A. Mook, D. B. McWhan, F. Holtzberg. Lattice dynamics of mixed-valent SmS. *Physical Review B*, 25(6): 4321, 1982.
- [Mor2003] A. Morak. Röntgenbeugung aus Subpikosekunden Zeitskalen. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2003.
- [Nie1985] W. Niemann. Röntgenabsorptionsuntersuchungen an gemischt - valenten Samarium – Clustern in Edelgas Matrizen. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, 1985.
- [Novik1983] I. Novik. Mössbauer studies of valence fluctuations. *Hyperfine Interactions*, 13: 89, 1983.
- [Perg2005] A. Pergament, E. Kazakova, and A. Morak. The photoinduced Mott transition from

metal to insulator: the problem of critical concentration. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17: 1151, 2005.

[Pohl1974] D. W. Pohl, R. Badertscher, K. A. Müller, and P. Wachter. Laser-induced phase transition in the surface of SmS crystals. *Applied Optics*, 13(1): 95, 1974.

[Pohl1975] D. W. Pohl, R. Jaggi, K. Gisler and H. Weibel. Optical and electrical properties of metallic SmS film. *Solid State Communications*, 17: 705-708, 1975.

[Polli2007] D. Polli, M. Rini, S. Wall, R. W. Schoenlein, Y. Tomioka, Y. Tokura, G. Cerullo, and A. Cavalleri. Coherent orbital waves in the photo-induced insulator-metal dynamics of a magnetoresistive manganite. *Nature Materials*, 6: 643, 2007.

[Reich2000] Ch. Reich, P. Gibbon, I. Uschmann, E. Förster. Yield optimization and time structure of femtosecond laser plasma  $K_\alpha$  sources. *Physical Review Letters*, 48: 4846, 2000.

[Rischel1997] C. Rischel, A. Rousse, I. Uschmann, P. A. Albouy, J. P. Geindre, P. Audebert, J. C. Gauthier, E. Förster, J. L. Martin, and A. Antonetti. Femtosecond time-resolved X-ray diffraction from laser-heated organic films. *Nature*, 390: 490, 1997.

[Rob1979] J. M. Robinson. Valence transitions and intermediate valence states in rare earth and actinide materials. *Physics Reports (review section of Physics letters)*, 51(1): 1, 1979.

[Rousse2001] A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, Ph. Balcou, E. Förster, J. -P. Geindre, P. Audebert, J. C. Gauthier, and D. Hulin. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution. *Nature*, 410: 65, 2001.

[Schä1995] U. Schärer and P. Wachter. Negative elastic constants in intermediate valent  $\text{Sm}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ . *Solid State Communications*, 96(7): 497, 1995.

[Shank1983] C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirlimann. Time-resolved reflectivity measurements of femtosecond-optical-pulse-induced phase transitions in Silicon. *Physical Review Letters*, 50(6): 454, 1983.

[Share2005] N. V. Sharenkova, V. V. Kaminskiĭ, A. V. Golubkov, L. N. Vasil'ev, G. A. Kamen-skaya. The structure of a metallic-phase film produced by mechanical polishing of polycrystalline SmS. *Physics of the Solid State*, 47(4): 622, 2005.

[Siders1999] C. W. Siders, A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, Cs. Tóth, T. Guo, M. Kammler, M. Horn von Hoegen, K. R. Wilson, D. von der Linde, C. P. J. Barty. Detection of nonthermal melting by ultrafast x-ray diffraction. *Science*, 286: 1340, 1999.

[Sok1998] K. Sokolowski-Tinten, J. Solis, J. Bialkowski, J. Siegel, C.N. Alfonso, and D. von der

- Linde. Dynamics of ultrafast phase changes in amorphous GeSb films. *Phys. Rev. Lett.*, 81(17): 3679, 1998.
- [Sok1998b] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, and D. von der Linde. Transient states of matter during short pulse laser ablation. *Physical Review Letters*, 81(1): 227, 1998.
- [Sok1998c] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Boing, A. Cavalleri, and D. von der Linde. Thermal and nonthermal melting of gallium arsenide after femtosecond laser excitation. *Physical Review B*, 58(18): 805, 1998.
- [Sok2000] K. Sokolowski-Tinten, and D. von der Linde. Generation of dense electron-hole plasmas in silicon. *Physical Review B*, 61(4): 2643, 2000.
- [Sok2001] K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, C. Dietrich, A. Tarasevitch, M. Horn von Hoegen, and D. von der Linde. Femtosecond x-ray measurement of ultrafast melting and large acoustic transients. *Physical Review Letters*, 87(22): 225701, 2001.
- [Strange1999] P. Strange, A. Svane, W. M. Temmerman, Z. Szotek, and H. Winter. Understanding the valency of rare earths from first-principles theory. *Nature*, 1999: 756, 1999.
- [Stenzel] O. Stenzel. *The Physics of thin film optical spectra*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005.
- [Str1985] D. Strickland and G. Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, 56(3): 56, 1985.
- [Sur1978] R. Suryanarayanan. Valence related optical and other studies of Sm and Tm Chalcogenides. *Physica Status Solidi b*, 85: 9, 1978.
- [Svane2005] A. Svane, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, G. Santi, W. M. Temmerman, Z. Szotek, P. Strange, and L. Petit. Electronic structure of samarium monpnictides and monochalcogenides. *Physical Review B*, 71:045119, 2005.
- [Tak1962] S. Takagi. Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortion. *Acta Crystallographica*, 15: 1311, 1962.
- [Tak1969] S. Takagi. A dynamical theory of diffraction for a distorted crystal. *Journal of the Physical Society of Japan*, 26: 1239, 1969.
- [Tau1964] D. Taupin. Théorie dynamique de la diffraction des rayons X les cristaux déformés. *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.*, 87: 69, 1964.
- [Tao1975] L. J. Tao, F. Holtzberg. Valence transitions in monosulfide solid solutions. *Physical Review B*, 11(10): 3842, 1975.

- [Trav1984] G. Travaglini, and P. Wachter. Low-energy electronic structure of intermediate-valence “golden” SmS. *Physical Review B*, 30(10): 5877, 1984.
- [Varma1976] C. M. Varma. Mixed-valence compounds. *Reviews of Modern Physics*, 48(2): 219, 1976.
- [Vasil1997] L. N. Vasil’ev, and V. V. Kaminskiĭ. Deformation mechanism of a phase transition during polishing of SmS samples. *Physics of the Solid State*, 39(3): 502, 1997.
- [Vasil2006] L. N. Vasil’ev, V. V. Kaminskiĭ, M. V. Romanova, N. V. Sharenkova, and A. V. Golubkov. Defect structure in SmS. *Physics of the Solid State*, 48(10): 1884, 2006.
- [Zach1945] W. H. Zachariasen. *Theory of X-ray diffraction in crystals*. Wiley, New York, 1945.
- [Zamp2005] F. Zamponi, T. Kämpfer, A. Morak, I. Uschmann, and E. Förster. Characterization of a deep depletion, back illuminated charge-coupled device in the x-ray range. *Rev. Sci. Inst.*, 76: 116101, 2005.
- [Zamp2007] F. Zamponi. *Electron propagation in solid matter as a result of relativistic laser plasma interactions*. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2007.
- [Zast2006] U. Zastrau. *Optische und röntgenographische Untersuchungen zum isostrukturellen Phasenübergang von Samariumsulfid*. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2006.
- [Zhuse1964] V. P. Zhuse, A. V. Golubkov, E. V. Goncharova, T. I. Komarova, and V. M. Sergeeva. Electrical properties of SmS. *Fizika Tverdogo Tela*, 6(1): 268, 1964.
- [Zhuse1973] V. P. Zhuse, E. V. Goncharova, N. F. Kartenko, T. I. Komarova, L.S. Parfeneva, V. M. Sergeeva, and I. A. Smirnov. Physical properties of SmS in its homogeneity range. *Physica Status Solidi*, 18: 63, 1973.
- [Zie2001] C. Ziener. *Aufbau eines 12 TW Titan:Saphir Lasers zur effizienten Erzeugung charakteristischer Röntgenstrahlung*. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2001.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank gegenüber all denen ausdrücken, die bei der Erstellung dieser Arbeit geholfen haben.

An erste Stelle ist hierbei Prof. Dr. E. Förster zu nennen, der mich während der letzten vier Jahre in jeder erdenklichen Form unterstützt hat. Besonders für das Verständnis und die Geduld während der Zeit des „Zusammenschreibens“ möchte ich mich bedanken.

Ein großes Dankeschön geht an Dr. Ingo Uschmann, der diese Arbeit durch seine langjährige fachliche Hilfe und seine umfassende Betreuung erst ermöglicht hat.

Weiterhin möchte ich mich bei einer Vielzahl von Kollegen bedanken, auch wenn deren teilweise unschätzbare Beitrag hier nicht im Einzelnen gewürdigt werden kann: Dr. A. Morak, Dr. F. Zamponi, Dr. F. Krasniqi, Dr. A. Lübcke, Dr. O. Wehrhan, Dr. J. Kräußlich, U. Zastrau, S. Höfer, R. Löttsch, H. Marschner ... Vielen Dank!

Ein großer Dank geht auch an alle Mitarbeiter des Instituts für Optik und Quantenelektronik sowie der Mechanik- und Elektronikwerkstätten.

Für die Herstellung der Proben und die fachliche Diskussion über Samariumsulfid möchte ich Prof. V. V. Kaminskii vom Ioffe-Institut in Sankt Petersburg danken.

# Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

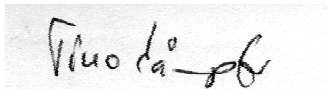
Weitere Personen waren nicht an der inhaltlich materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für die Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch – Astronomischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 04. 06. 2009

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Timo Löffel". The signature is written in a cursive style with a horizontal line extending from the end.

